ZU DER MIT BENZOPHENON SENSIBILISIERTEN PHOTOXYDATION ORGANISCHER VERBINDUNGEN

von

HANS-DIETER BECKER

1959

D 7

ZU DER MIT BENZOPHENON SENSIBILISIERTEN PHOTOXYDATION ORGANISCHER VERBINDUNGEN

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Hans-Dieter Becker
aus Berga/Kyffh.

Göttingen 1959

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Referent: Prof. Dr. G.O. Schenck

Korreferent: Prof. Dr. H. Brockmann

Tag der mündlichen Prüfung: 18.12.1959

Fotodruck: Mikrokopie G.m.b.H. München 2, Weinstr. 4

Herrn H a n s E r k e l e n z , Düsseldorf,

zugeeignet

Diese Arbeit wurde von April 1958 bis Juni 1959 im Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G.O. Schenck, danke ich für seine Anregungen und Hinweise sowie für seine stete persönliche Hilfsbereitschaft.

Inhaltsverzeichnis

Seite

THEORETISCHER TEIL

A. Zusammenfassende Einleitung 9

B. Über die Autoxydation der Alkohole 11

C. Bisherige Untersuchungen über die Photoxydation von Alkoholen in Gegenwart von Benzophenon 14

D. Eigene Versuche über die Photoxydation von Alkoholen in Gegenwart von Benzophenon 18

Photoxydation von a) Isopropanol 18

b) Butanol-2 23

c) Pentanol-2 25

d) Pentanol-3 25

E. Allgemeines über die Autoxydation von Kohlenwasserstoffen 26

Photoxydation von a) p-Cymol 27

b) Cyclohexen 29

c) α-Terpinen 29

d) Inden 30

F. Allgemeines über die Autoxydation der Äther 31

Photoxydation von a) Tetrahydrofuran 33

b) Isochroman 34

c) Di-n-butyläther 36

d) Diisoamyläther 37

e) Methyl-butyläther 38

f) Dioxan 39

g) Diisopropyläther 41

h) Di-sec.-butyläther 43

G. Photoxydation cyclischer Acetale 44

a) Glykolacetal 45

b) Safrol 45

H. Reaktionsmechanismus der durch Benzophenon sensibilisierten Autoxydation 46

Seite

I. Über die Peroxyd-Formiat-Umlagerung 48

K. Sensibilisator-Versuche 49

L. Über die IR-Spektren der Peroxyde 51

M. Photoxydation von Phenolen
a) Thymol 53

N. Zusammenfassung der Ergebnisse 54

EXPERIMENTELLER TEIL

Methodik 56

D. Photoxydation sec. Alkohole
a) Isopropanol 57
b) Butanol-2 61
c) Pentanol-2 64
d) Pentanol-3 65

E. Photoxydation von Kohlenwasserstoffen
a) p-Cymol 67
b) Cyclohexen 68
c) α-Terpinen 69
d) Inden 71

F. Photoxydation von Äthern
a) Tetrahydrofuran 72
b) Isochroman 76
c) Di-n-butyläther 80
d) Diisoamyläther 82
e) Methylbutyläther 83
f) Dioxan 85
g) Diisopropyläther 90
h) Di-sec.-butyläther 92

Seite

G. Photoxydation von a) Glykolacetal 95
b) Safrol 97

M. Photoxydation von Phenolen 97
a) Photoxydation von Thymol 97
b) Belichtung von Salicylsäure und Benzophenon 99
c) Belichtung von Guajakol und Benzophenon 99

N. Diacetyl als Sensibilisator 99
a) Sensibilisierung von Diisopropyläther mit Diacetyl unter O_2 99
b) Photoxydation von Diacetyl unter O_2 100

Literatur-Verzeichnis 102

Allgemeine Hinweise

Die im theoretischen Teil dieser Arbeit herausgestellten Buchstaben und Ziffern beziehen sich auf die im experimentellen Teil verwendeten Bezeichnungen.

Soweit nicht anders vermerkt, beziehen sich die Literaturangaben der Schmelzpunkte, Siedepunkte und Brechungsindizes auf die 4. Auflage von "Beilsteins Handbuch der organischen Chemie".

Sauerstoffgesamtaufnahmen der Versuche wurden auf Normalbedingungen reduziert. Nicht reduziert sind die Angaben über O_2-Aufnahmen in den aufgeführten Belichtungsprotokollen.

In der Arbeit werden folgende Abkürzungen verwendet:

A	=	Auswaage
DNPH	=	Dinitrophenylhydrazin
E	=	Einwaage
Eg	=	Eisessig
Fkt.	=	Fraktion
MG	=	Molekulargewicht
$Pb(OAc)_4$	=	Bleitetraacetat
Ph	=	Phenyl (statt C_6H_5)
RG	=	Reaktionsgeschwindigkeit
THF	=	Tetrahydrofuran
THFH	=	Tetrahydrofuranhydroperoxyd

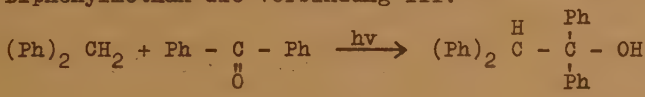
Die CH-Analysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Göttingen durchgeführt. Herrn Dr. O. Pfundt sei für die CH-Bestimmungen der teilweise explosiven Substanzen an dieser Stelle besonders gedankt.

A Zusammenfassende Einleitung

Seitdem C.F. SCHÖNBEIN (107, 108) im Jahre 1851 seine Arbeit "Über ein eigentümliches Verhalten des Äthers und einiger ätherischer Öle" veröffentlichte, sind Organiker und Physikochemiker mit der Erforschung der Autoxydationsprobleme beschäftigt.

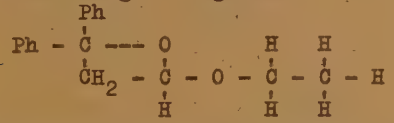
Die direkte Anlagerung des Sauerstoffs an additionsfähige Verbindungen unter Bildung von Peroxyden wurde 1904 von ENGLER und WEISSBERG (40) ausgesprochen. BAEYER und VILLIGER (9) hatten freilich schon 1900 die Bildung der Benzopersäure (damals noch als Benzoylwasserstoffsuperoxyd bezeichnet) bei der Autoxydation des Benzaldehyds formuliert. Die kinetischen Untersuchungen H.L.J. BÄCKSTRÖM's (3)(4)(5)(7) brachten schließlich die erste gültige Erklärung über den Kettenmechanismus der Aldehydautoxydation.
Im Jahre 1900 entdeckten CIAMICIAN und SILBER (23), daß Lösungen von Benzophenon in primären und sekundären Alkoholen unter Einfluß von Licht Benzpinakon bilden, wobei die Alkohole zu den entsprechenden Aldehyden bzw. Ketonen oxydiert werden. Der Mechanismus dieser Reaktion wurde erstmalig von BÄCKSTRÖM (5) erklärt, der die Aufspaltung der Carbonyl-Doppelbindung des Benzophenons durch Lichtabsorption formulierte.

Von PATERNO und CHIEFFI (75) wurde die Reaktion des Benzophenons mit Paraffinen und Benzolhomologen untersucht. So lieferte z.B. Diphenylmethan die Verbindung III:



I II III

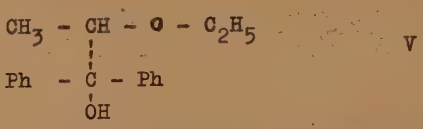
Die Reaktion des Diäthyläthers mit Benzophenon sollte nach PATERNO und CHIEFFI (76) in einer Dehydrierung zum Vinyläthyläther bestehen und in anschließender Addition von Benzophenon die Verbindung IV ergeben:



IV

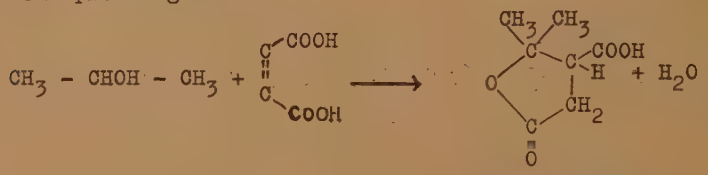
CIAMICIAN und SILBER (21) konnten jedoch bei einer Nachprüfung dieser Reaktion die Konstitution des entstandenen Produktes als

ein α-substituiertes Diäthylätherderivat beweisen (V):



V

Durch die von G.O. SCHENCK und H. GROSSMANN +) mit Benzophenon sensibilisierten photochemischen Synthesen gilt es heute als gesichert, daß der in α-Stellung dehydrierte Äther ein Semibenzpinakonradikal addiert. Als Beispiel für die Addition von Semipinakonradikalen, entstanden durch Dehydrierung von Isopropanol, an C=C-Doppelbindungen kann die von G.O. SCHENCK, G. KOLTZENBURG und H. GROSSMANN (104) gefundene sensibilisierte Synthese der Terebinsäure aus Isopropanol und Maleinsäure in Gegenwart von Benzophenon gelten:



Terebinsäure

Die hier vorliegende Arbeit behandelt die unter primärer Dehydrierung verlaufende Autoxydation organischer Verbindungen. Es wird mit der durch Benzophenon photosensibilisierten Autoxydation der Alkohole, Kohlenwasserstoffe, Äther und Phenole eine neue Synthese organischer Hydroperoxyde beschrieben. Diese neue Hydroperoxydsynthese führt im Falle der sekundären Alkohole zu den bisher nicht zugänglichen dialkylsubstiutierten Hydroxyhydroperoxyden. Am Beispiel der Kohlenwasserstoffe (p-Cymol, Cyclohexen) und einiger Äther (Tetrahydrofuran, Isochroman) konnten schon bekannte Hydroperoxyde auf bequeme Weise durch Autoxydation bei Zimmertemperatur erhalten werden. Andererseits gelang aber auch diese neue Hydroperoxydsynthese bei Verbindungen, von denen man bisher noch keine definierten Peroxyde isolieren konnte (Dioxan, Diisoamyläther, Di-n-Butyl-äther). Bei der durch Benzophenon sensibilisierten Autoxydation des Dioxans 1,4 erhielt ich neben dem neuen Dioxanylhydroperoxyd das bisher unbekannte Dioxanyldiphenylcarbinol.

+) H. Großmann, Dissertation, Göttingen 1959.

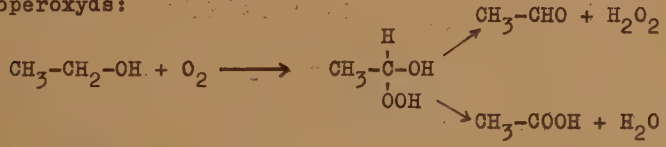
B. Über die Autoxydation der Alkohole

Bei der radikalischen Dehydrierung der Alkohole besteht grundsätzlich die Möglichkeit, daß entweder ein Angriff auf die OH-Bindung oder auf die CH-Bindung erfolgt. Unter Berücksichtigung der entsprechenden Bindungsenergien ,

Bindung	Energie (kcal/Mol)
O - H	110,2
C - H	87,3
C - C	58,6

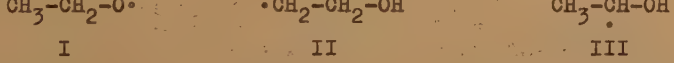
sowie der Tatsache, daß die entstehenden Radikale Sauerstoff zu addieren vermögen, scheidet die Möglichkeit eines Alkoxy-Radikals aus. Die Spaltung einer CH-Bindung an dem die OH-Gruppe tragenden C-Atom wurde erstmals von F. HABER und R. WILLSTÄTTER (49) als Hypothese formuliert.

WIELAND (129)(130) machte für die biologischen und enzymatischen Oxydationsprozesse dieselbe Annahme der Dehydrierung am α-C-Atom, auch formulierte er bereits die Stufe eines Hydroxy-Hydroperoxyds:



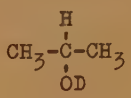
(Vgl. die Arbeit von G. WOKER (133)).

Spektroskopische Untersuchungen von M.C.R.SYMONS und M.G.TOWNSEND (116) lassen auch mit Sicherheit den Schluß zu, daß Äthanol bei radikalischem Angriff nicht an der OH-Gruppe, sondern am α-C-Atom dehydriert wird (III).



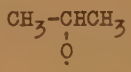
Ebenso konnte von J.F. GIBSON u.a. (46) mit Hilfe der Elektronenresonanz gezeigt werden, daß Isopropanol bei der Dehydrierung mit OH-Radikalen Semipinakonradikale liefert. In diesem Fall ist das gemessene Elektronenresonanz-Spektrum mit dem berechneten völlig identisch.

M.S. KHARASCH, J.L. ROWE und W.H. URRY (64) konnten bei der Dehydrierung von



mit CH_3-Radikalen nachweisen, daß ausschließlich CH_4 (also kein CH_3D) entsteht.

Das Auftreten des Radikals



wie es H.L.J. BÄCKSTRÖM (8) in der mit Benzophenon sensibilisierten Reaktion von Isopropanol mit NO formuliert, kann deshalb hier als unwahrscheinlich gelten.

Einen Einwand gegen die radikalische Dehydrierung im Sinne der Haber-Willstätter-Hypothese sieht J. KENNER (58)(59)(60) in der Tatsache, daß aufgrund der Bindungsenergien eher eine C-C-Bindung gespalten werden muß, als daß eine CH-Bindung einem radikalischen Angriff unterliegt. Dagegen findet aber auch bei strahlenchemischen Umsetzungen organischer Verbindungen mit γ-Strahlen bevorzugt Dehydrierung gegenüber der Sprengung einer C-C-Bindung statt. In diesem Falle vertreten B. SMALLER und M.S. MATHESON (113) die Ansicht, daß durch den cage-effect, sowie durch die höhere Schwingungsfrequenz der C-H-Bindung, die Abspaltung des H-Atoms begünstigt wird. Nach Ansicht von J. KENNER (60) verlaufen alle hier angeführten Dehydrierungsreaktionen in der Weise, daß durch Radikale prinzipiell ein electron transfer und anschließende Abspaltung eines Protons verursacht wird:

$$RH + \cdot OH \longrightarrow \overset{+}{RH} + OH^- \longrightarrow R\cdot + H_2O$$

J. WEISS (125)(126) hingegen vertritt die Ansicht, daß kein prinzipieller Unterschied zwischen einem Radikalmechanismus und einem electron-transfer besteht, wenn die Lebensdauer eines RH^+ sehr klein ist, so daß die Reaktion einfach als Abspaltung eines H-Atoms beschrieben werden kann.

Über die photochemische Autoxydation des Äthylalkohols in wässrig-alkalischer Lösung in Gegenwart des Na-Salzes der Anthrachinon-2,6-disulfonsäure berichten BOLLAND und COOPER (18)(19)

eingehend. An Reaktionsprodukten isolieren sie CH_3CHO, CH_3COOH und H_2O_2. Mit steigendem O_2-Druck erreichen sie, im Gegensatz zu Ergebnissen bei Photooxydationen mit Benzophenon, wie sie BÄCKSTRÖM(6) durchführte, steigende O_2-Aufnahmen. (Über die bisherigen Untersuchungen zur photochemischen Autoxydation der Alkohole in Gegenwart von Benzophenon werde ich im folgenden Abschnitt meiner Arbeit eingehen).

Begründet durch kinetische Messungen und die isolierten Reaktionsprodukte stellen BOLLAND und COOPER einen Reaktionsmechanismus auf, der allgemein auf die photosensibilisierte Autoxydation der primären und sekundären Alkohole übertragbar sein soll. Wie meine Untersuchungen jedoch zeigten, gilt zumindest für die Autoxydation der sekundären Alkohole ein anderer Mechanismus. An dem von BOLLAND und COOPER aufgestellten Reaktionsmechanismus fällt auf, daß die bei der Oxydation gebildete Essigsäure nicht durch die Autoxydation des ebenfalls gebildeten Acetaldehyds entstanden sein soll, wie das der Haber-Willstätter-Hypothese entsprechen würde. Der Reaktionsmechanismus sei an dieser Stelle formelmäßig zitiert:

<u>Reaktionsmechanismus nach BOLLAND und COOPER</u>

1) $A + h\nu \longrightarrow A^*$

A = Anthrachinonderivat als Sensibilisator

A* = angeregter Sensibilisator

2) $A^* + RCH_2OH \longrightarrow \cdot AH + R\dot{C}H - OH$

3) $R - \dot{C}H - OH + O_2 \longrightarrow R - CH(O-O\cdot) - OH$

4) $\cdot AH + O_2 \longrightarrow A + HO_2^\cdot$

5) $R - \dot{C}H - OH + A \longrightarrow \cdot AH + R\dot{C}{=}O$

6) $R - \dot{C}H - OH + R - \dot{C}H - OH \longrightarrow 2R - C(=O) - OH + H_2O_2$ (mit $O-O\cdot$ an beiden)

7) $R - \dot{C}H - OH + HO_2^\cdot \longrightarrow H_2O_2 + O_2 + R - \dot{C}{=}O$ (mit $O-O\cdot$)

8) $HO_2^\cdot + HO_2^\cdot \longrightarrow H_2O_2 + O_2$

9) $R-\overset{H}{\underset{\bullet}{C}}-OH + R-\overset{H}{\underset{\bullet}{C}}-OH \longrightarrow R-\overset{H}{C}=O + R-\overset{H}{\underset{H}{C}}-OH$

10) $R-\overset{H}{\underset{\bullet}{C}}-OH + R-\overset{H}{\underset{O-O\bullet}{C}}-OH \longrightarrow 2R-\overset{H}{C}=O + H_2O_2$

11) $R-\overset{H}{\underset{\bullet}{C}}-OH + HO_2^{\bullet} \longrightarrow R-\overset{H}{C}=O + H_2O_2$

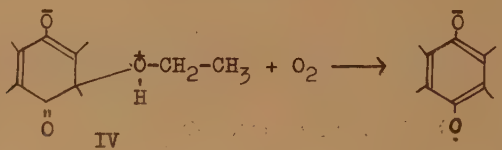
12) $\cdot AH + \cdot AH \longrightarrow AH_2 + A$

Die Autoren halten eine Kettenreaktion (Gl.13) für ausgeschlossen.

13) $R-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-OO\cdot + R-CH_2OH \longrightarrow R-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-OOH + R-\overset{}{\underset{\bullet}{C}}HOH$

Eine Erwiderung auf diesen vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus gibt J. KENNER (59). Seiner Ansicht nach verläuft die durch Anthrachinon-derivate sensibilisierte Autoxydation des Äthylalkohols in der Stufe der Dehydrierung über ein Zwischenprodukt (IV, V).

a)



IV

oder

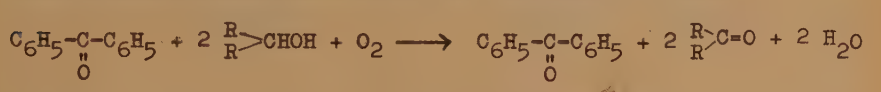
b)

V

C. Bisherige Untersuchungen über die Photoxydation von Alkoholen in Gegenwart von Benzophenon.

Die photochemische Autoxydation von Alkoholen in Gegenwart von Benzophenon wurde bereits im Jahre 1921 von COHEN (26) und BÖESEKEN (17) untersucht. Sie stellten dabei fest, daß das Benzophenon unverändert zurückblieb, also nur die Rolle eines Kataly-

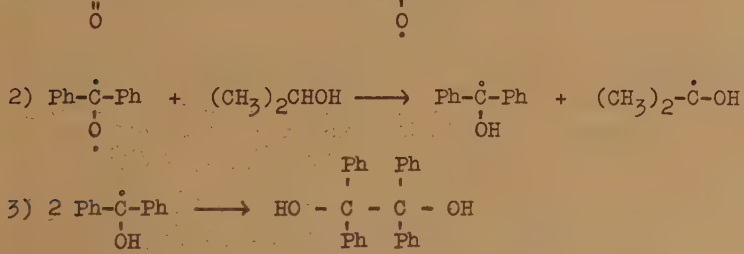
sators für die Oxydation der Alkohole übernahm. Die Reaktionsgeschwindigkeit fanden COHEN und BÖESEKEN in Luft ebenso groß wie in Sauerstoff. Einen auf diese Versuchsergebnisse gestützten Reaktionsmechanismus stellte H.L.J. BÄCKSTRÖM (5) auf:



BERTHOUD (14)(15) stellte in einer späteren Arbeit fest, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in Luft größer war als in reinem Sauerstoff. Daraufhin entschloß sich BÄCKSTRÖM (6) zur Aufklärung der unterschiedlichen Ergebnisse. BÄCKSTRÖM veröffentlichte 1944 seine Versuchsergebnisse.Sie waren im Hinblick auf die früheren Arbeiten überraschend: Hatte man nämlich bis dahin angenommen, daß die Alkohole zu Aldehyden (bzw. Ketonen) und Wasser oxydiert würden, so fand BÄCKSTRÖM, daß sekundäre Alkohole beinahe quantitativ äquimolekulare Mengen Keton und Wasserstoffperoxyd liefern. Primäre Alkohole bildeten Aldehyde und H_2O_2, jedoch wird in diesem Falle der Aldehyd zur Carbonsäure weiteroxydiert.

Ein Hauptzweck der BÄCKSTRÖM'schen Arbeit war es, herauszufinden, welche Produkte bei der Photoxydation gebildet werden. Daß bei der Reaktion keine organischen Peroxyde entstehen, sondern ausschließlich H_2O_2 gebildet würde, stellte BÄCKSTRÖM nach einer von ihm selbst schon früher angewandten Methode (7) fest. Diese Methode nutzt die Wasserlöslichkeit von H_2O_2 aus, wobei BÄCKSTRÖM übersah, daß Hydroxy-Hydroperoxyde sich in wässriger Lösung in H_2O_2 und die entsprechende Carbonylkomponente zersetzen (92) (vgl. EGGERSGLÜSS (38)).

Reaktionsmechanismus nach BÄCKSTRÖM:



4) $2(CH_3)_2\dot{C}\text{-}OH \longrightarrow (CH_3)_2C = O + (CH_3)_2CHOH$

5) $Ph\text{-}\underset{\bullet}{\overset{O}{\overset{|}{\dot{C}}}}\text{-}PH + O_2 \longrightarrow Ph\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}Ph + O_2$

6) $Ph\text{-}\underset{OH}{\overset{|}{\dot{C}}}\text{-}Ph + (CH_3)_2\dot{C}\text{-}OH + O_2 \longrightarrow Ph\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}Ph + (CH_3)_2C{=}O + H_2O_2$

Zu diesem Reaktionsmechanismus gibt BÄCKSTRÖM folgende Erläuterung: Die Reaktionen 1 - 4 entsprechen der Photoxydation des Isopropanols mit Benzophenon in Abwesenheit von Sauerstoff. Die Reaktion 5 berücksichtigt das Phänomen, daß die Oxydationsgeschwindigkeit in Luft größer ist als in reinem Sauerstoff. In Gegenwart von Sauerstoff muß nach BÄCKSTRÖM die Reaktion 6 mit so hoher Geschwindigkeit verlaufen, daß die Reaktionen 3 und 4 unterdrückt werden.

Am Beispiel des Isopropanols führte BÄCKSTRÖM systematische Untersuchungen über die Oxydationsgeschwindigkeit durch. Er verfolgte die Reaktionsgeschwindigkeit (gemessen an der Bildung von H_2O_2), in Abhängigkeit vom O_2-Druck. Die Daten der folgenden Tabelle beziehen sich auf die Belichtung von jeweils 10 ml 7,5 %iger Lösungen von Benzophenon in Isopropanol bei 25°C.

O_2-Druck in atm.	Bel.-Zeit in min.	H_2O_2 in mMol	Aceton in mMol
4,93	25	0,191	0,165
3,49	25	0,246	0,230
0,938	25	0,591	0,588
0,217	25	0,862	0,863

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit sinkendem Sauerstoff-Druck. Mit meiner Versuchsanordnung konnte ich die vom O_2-Druck abhängige Reaktionsgeschwindigkeit nicht überprüfen. Jedoch ist offensichtlich bei präparativer Durchführung der Versuche die O_2-Aufnahmegeschwindigkeit unter Luft wesentlich kleiner als unter reinem Sauerstoff. Ferner ist bei präparativen Ansätzen die O_2-Aufnahmegeschwindigkeit keineswegs konstant, wie es BÄCKSTRÖM bei seinen

kinetischen Messungen gefunden hatte. Bei meinen Versuchen nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit allmählich ab, da bei präparativer Durchführung der Autoxydation wahrscheinlich Substanzen entstehen, die die Absorption des Benzophenons bei 332 nm überdecken. Darauf deutet schon die Gelbfärbung der Lösungen während der Belichtungen hin. Wichtig erscheint mir auch der Befund, daß bei den von mir durchgeführten Versuchen nach 1-stündiger Belichtung 3 bis 5 %iger Lösungen von Benzophenon in Isopropanol eine Abscheidung von Benzpinakon zu beobachten war.

Nach Ansicht von J. KENNER (60) soll auch die durch Benzophenon sensibilisierte Autoxydation der Alkohole über einen electron transfer verlaufen. Für die Autoxydation des Äthylalkohols nimmt er folgende Reaktionsstufen an:

$$Ph_2\dot{C}\text{-}O\cdot + CH_3CH_2OH \longrightarrow Ph_2C(O^-)\text{-}O\cdot + CH_3\overset{+}{C}H_2OH$$

$$CH_3\overset{+}{C}H_2OH \xrightarrow{O_2} CH_3\text{-}\overset{+}{C}HOH_2 \longrightarrow CH_3\text{-}CHOH + H^+$$
$$\quad\quad\quad

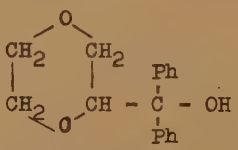
3) $Ph_2\dot{C}OH + O_2 \longrightarrow HO_2^{\bullet} + Ph_2CO$

4) $CH_3\dot{C}(OH)CH_3 + O_2 \longrightarrow HO_2^{\bullet} + CH_3COCH_3$

5) $HO_2^{\bullet} + CH_3\dot{C}(OH)CH_3 \longrightarrow H_2O_2 + CH_3COCH_3$

6) $HO_2^{\bullet} + Ph_2\dot{C}OH \longrightarrow H_2O_2 + Ph_2CO$

Bei der Diskussion des von mir vorzuschlagenden Reaktionsmechanismus werde ich auf die hier zitierten Ergebnisse anderer Autoren eingehen. Abgesehen von der Tatsache, daß ich bei meinen Versuchen als Reaktionsprodukte organische Hydroperoxyde erhielt, soll insbesondere die Reaktion 3, also die Dehydrierung des Semibenzpinakon-Radikals zu $HO_2^{\bullet}$ diskutiert werden. Da es mir gelang, bei der Photoreaktion des Benzophenons in Dioxan-(1,4) unter Sauerstoff das bisher unbekannte Dioxanyl-diphenylcarbinol zu isolieren,

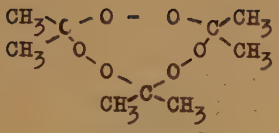


dürfte die Dehydrierung des Semibenzpinakonradikals durch O_2 zweifelhaft sein.

D. Eigene Versuche über die Photoxydation von Alkoholen in Gegenwart von Benzophenon

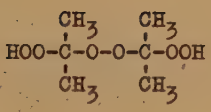
a) Photoxydation von Isopropanol

Aus Aceton und H_2O_2 konnten bisher drei Acetonperoxyde dargestellt werden. Ein trimeres Peroxyd (I) wurde schon von R. WOLFENSTEIN (134) dargestellt. Später gelang BAEYER und VILLIGER (10) die Darstellung eines dimeren Acetonperoxyds (II), und erst in jüngster Zeit wurde von R. CRIEGEE und K. METZ (33) ein Acetonperoxyd der Formel III beschrieben (2,2'Bishydroperoxydiisopropylidenperoxyd).

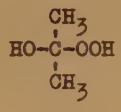


I Fp. 98°C

II Fp. 132°C



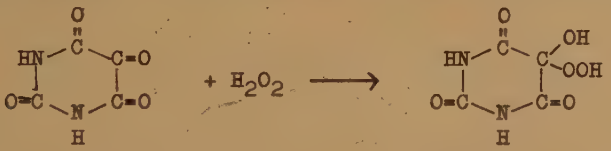
III Fp. 37°C



IV

Nach Ansicht von N.A. MILAS (72) kann die Umsetzung von Aceton mit H_2O_2 nicht zu einem monomeren Produkt (IV) führen, da spontane Polymerisation erfolgt.

Bislang ist nur ein Beispiel eines "monomeren Ketonperoxydes" bekannt geworden. Beim Alloxan, welches durch die drei Ketongruppen an sich schon zur Hydratbildung neigt, konnte durch Addition von H_2O_2 die Bildung eines Hydroxyhydroperoxydes nachgewiesen werden.



Wie aus der Veröffentlichung von B. WITKOP u.a. (132) hervorgeht, ist das Hydroperoxyd weniger stabil als das Hydrat und verliert seinen peroxydischen Charakter bei Anwesenheit von Spuren Feuchtigkeit vollständig.

Alle früheren Versuche zur Autoxydation sekundärer Alkohole führten stets zu Ketonen und H_2O_2. Die Darstellung von H_2O_2 auf diesem Wege ist in einigen Patenten beschrieben (41, 120).

Die photochemische Autoxydation des Isopropanols interessierte mich sowohl im Hinblick auf die Darstellung des monomeren Acetonperoxyds als auch im Hinblick auf die bisher aufgestellten Reaktionsmechanismen der photosensibilisierten Autoxydation der Alkohole.

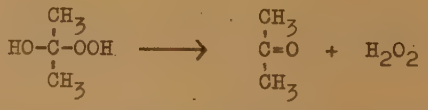
D a) 1 Darstellung des Isopropanolhydroperoxyds

Im Gegensatz zu der von N.A. MILAS (72) vertretenen Ansicht gelang es mir, bei der Photoxydation von Isopropanol das monomere Acetonperoxyd in 25 %iger Ausbeute durch Destillation zu isolieren (105). Bei der Photoxydation von 1,5 g Benzophenon in 100 ml (78 g = 1,3 Mol) Isopropanol unter Sauerstoff konnte ich in 17,75 Stunden eine O_2-Aufnahme von 3,9 l beobachten (über den Verlauf der O_2-Aufnahme vgl. Abb. 1).

a) 12 In der belichteten Lösung ließen sich 80,5 % des aufgenommenen Sauerstoffs als peroxydischer Sauerstoff jodometrisch titrieren.

a) 13 Beim Umsetzen einer Probe der belichteten Lösung mit einer schwefelsauren Lösung von 2,4 Dinitrophenylhydrazin konnte ich das 2,4 DNP-Hydrazon des Acetons mit einer Ausbeute von 91,6 % d.Th., bezogen auf O_2-Aufnahme, isolieren.

Die belichtete Lösung destillierte ich bei 12 Torr und
a) 14 konnte in dem bei -160°C kondensierten Destillat nur 8,4 % des aktiven Sauerstoffs der Belichtungslösung
a) 15 nachweisen und fand nur 13,3 % des in der belichteten Lösung nachgewiesenen Acetons. Ich nehme deshalb an, daß das Isopropanolhydroperoxyd in folgender Gleichung zerfällt:



Den bei 12 Torr hinterbliebenen Rückstand destillierte ich bei 10^{-2} Torr. Es gingen 4 g Isopropanolhydroperoxyd (wasserklare Flüssigkeit) über. Die Substanz ist löslich in polaren Lösungsmitteln wie Wasser, Eg oder Alkohol. Sie riecht typisch nach Chlorkalk, ätzt die Haut wie H_2O_2 unter Bildung weißer Flecken und reagiert heftig mit Bleitetraacetat unter O_2-Entwicklung. Bereits beim Stehen bei Zimmertemperatur tritt bisweilen Gasentwicklung ein. Beim Erhitzen der Flüssigkeit auf 180°C im Reagenzglas erfolgte heftige Detonation. Selbst geringe

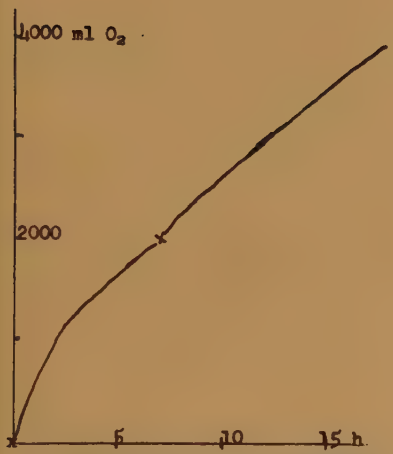


Abb.1:Autoxydation von Isopropanol
X = Zusatz von 750 mg Benzophenon

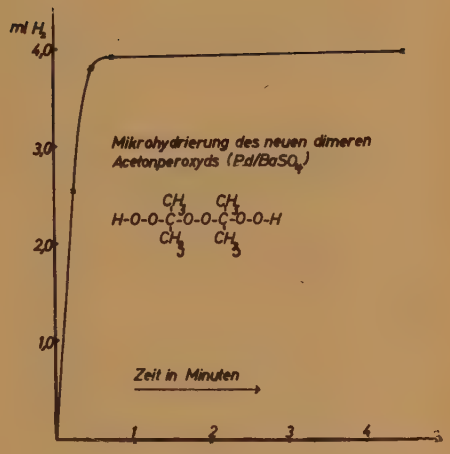


Abb. 2

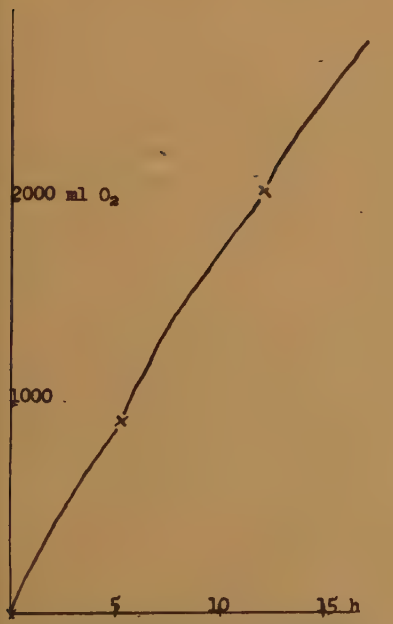


Abb.3:Autoxydation von Butanol-2 .
X = Zusatz von 364 mg Benzophenon

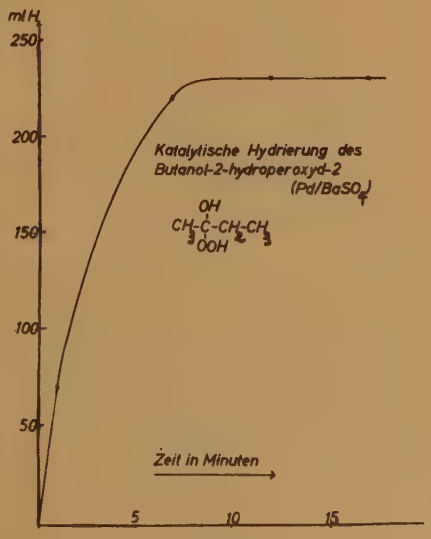


Abb. 4

Substanzmengen von 10-20 mg führten dabei zur vollständigen Zertrümmerung des Reagenzglases.

a)16 Die jodometrische Bestimmung des aktiven Sauerstoffs des Isopropanolhydroperoxyds ergab 94,3 % d.Th. (Die Genauigkeit der jodometrischen Peroxydbestimmung wird von A.G. DAVIES (35) u.a. mit ± 4 % angegeben.)

a)17 Bei der Reaktion des Isopropanolhydroperoxyds mit schwefelsaurer 2,4 DNPH-Lösung konnte ich 53,5 % d.Th. 2,4 DNP-Hydrazon des Acetons nachweisen. Die geringe Ausbeute dürfte darauf zurückzuführen sein, daß in saurer Lösung das monomere Acetonperoxyd Kondensationsreaktio-
b)12 nen eingeht. Am Beispiel des Butanol-2-hydroperoxyd-2
b)13 konnte ich nämlich zeigen, daß nach vorheriger katalytischer Hydrierung des Hydroperoxyds das Keton in 98 %iger Ausbeute entsteht.

Das im nahen IR aufgenommene Spektrum des Propanol-2-hydroperoxyd-2 (gemessen von C.H. KRAUCH), zeigt eine Bande bei 7040 cm^{-1} und eine Bande bei 6890 cm^{-1}, die nach den Erfahrungen von G.O. SCHENCK und K.H.SCHULTE-ELTE (183) der OH- und OOH-Oberschwingung zugeordnet werden dürfen. Im IR-Spektrum ist eine OH-Bande bei 2,9 µ und eine OO-Bande bei 11,6 u zu sehen. Eine C=O-Bande ist nicht vorhanden (C.H. KRAUCH). Nach diesen Befunden handelt es sich bei dem im Hochvakuum destillierten Hydroperoxyd um das Propanol-2-hydroperoxyd-2. Das Propanol-2-hydroperoxyd-2 stellt das erste dialkylsubstituierte Hydroxy-hydroperoxyd dar.

a)1 Isopropanolhydroperoxyd

CH-Analyse: $C_3H_8O_3$ (92,09) ber.: C 39,18 % H 8,76 %
gef.: C 38,64 % H 10,23 %

Bei der Ausführung der CH-Analyse trat Explosion ein.

Die von H.L.J. BÄCKSTRÖM (6) und N.J. PITTS jr. u.a. (78) aufgestellten Reaktionsmechanismen der Photoxydation des Isopropanols sind somit unrichtig, da sie nur die Bildung von H_2O_2 und Aceton beschreiben.

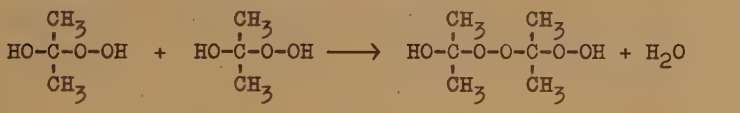
a)18 Als Nebenprodukt der Photoxydation des Isopropanols erhielt ich bei der Hochvakuumdestillation 0,6 g einer Substanz vom Fp 37°C. Sie wurde aufgrund der CH-Analyse, des Molekulargewichts, der Mikrohydrierung und der Kondensationsreaktion mit Aceton als das von R. CRIEGEE u. K. METZ (33) beschriebene 2,2'-Bishydroperoxydiisopropylidenperoxyd identifiziert.

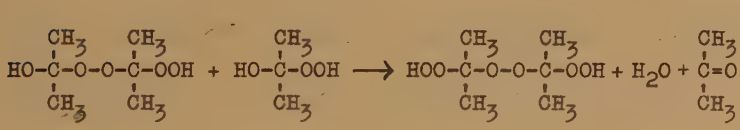
Bishydroperoxydiisoproylidenperoxyd

$C_6H_{14}O_6$ (182,17) ber.: C 39,56 % H 7,75 %
gef.: C 39,80 % H 7,80 %

Molekulargewicht kryoskopisch in Benzol 177
Aktiver O_2: 98,9 % d.Th.
Mikrohydrierung: 96,5 % d.Th.
Aus Abb.2 ist die für Hydroperoxyde typische hohe Hydriergeschwindigkeit ersichtlich.

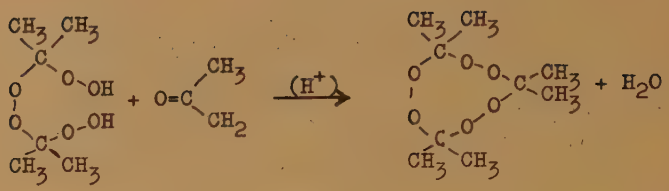
Für die Bildung des dimeren Acetonperoxyds nehme ich folgenden Reaktionsmechanismus an:





Durch die Bildung des neuen dimeren Acetonperoxyds wird das äquimolekulare Verhältnis von H_2O_2 und Aceton bei der Autoxydation von Isopropanol nicht beeinträchtigt.

CRIEGEE und METZ wiesen nach, daß durch Kondensation des 2,2'-Bishydroperoxydiisopropylidenperoxyds mit Aceton in Gegenwart von wasserfreiem $CuSO_4$ trimeres Acetonperoxyd
a)185 gebildet wird (Ausbeute 80 %. Wie ich zeigen konnte, verläuft die Trimerisierungsreaktion in Gegenwart von Spuren Schwefelsäure in einer Ausbeute von über 90 % d.Th.

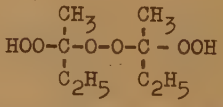


a)3 Photoxydation von Isopropanol in Gegenwart von Azodicarbonester

Obgleich Isopropanol sowohl durch Azobenzol (16) als auch durch Azodicarbonester (100b) dehydriert werden kann, konnte ich bei der Belichtung von 2,44 g Azodicarbonsäurediäthylester in 50 ml Isopropnal innerhalb von 6 1/2 Stunden keine O_2-Aufnahme erreichen. Die Lösung entfärbte sich auch nicht bei der Belichtung.

D b) Darstellung des Butanol-2-hydroperoxyds-2

Ein monomeres Peroxyd des Methyläthylketons ist bisher noch nicht beschrieben worden. Aus H_2O_2 und Methyläthylketon in Gegenwart von Acetanhydrid und Schwefelsäure erhielten W. DILTHEY (36) und Mitarb. ein explosives Öl, dessen Molekulargewicht für ein trimeres Peroxyd sprach (gef. 236, ber. 264). Eine nähere Untersuchung führte DILTHEY wegen der Gefährlichkeit der Substanz nicht durch. Ein Bis-Hydroperoxyd des Methyläthylketons der Formel



hat als Katalysator für die Härtung von Polyestern Verwendung gefunden (82).

b)1 Bei der Photoxydation einer Lösung von 1,09 g Benzophenon in 148 g sec. Butanol wurden innerhalb von 38 Stunden 4,5 l Sauerstoff aufgenommen, entsprechend einer durchschnittlichen Reaktionsgeschwindigkeit von 1,15 ml/Min. (vgl. Abb. 3).

Die Aufarbeitung durch Hochvakuumdestillation lieferte 5 g Butanol-2-hydroperoxyd-2 (leicht gelblich gefärbte Flüssigkeit vom $Kp_{0,8}$: 60°C). Ausbeute 23,7 % d.Th. be-

zogen auf O_2-Aufnahme.

Butanol-2-hydroperoxyd-2

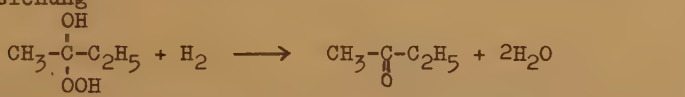
$C_4H_{10}O_3$ (106,12) ber.: C 45,27 % H 9,50 % gef.: C 46,43 % H 8,82 %

Molekulargewicht kryoskopisch in Eg: 118,5

d_4^{20}: 1,1003; n_D^{20}: 1,4410

b)11 Die jodometrische Bestimmung des aktiven O_2 ergab 98 % d.Th., bezogen auf Butanol-2-hydroperoxyd-2.

b)12 Die katalytische Hydrierung mit $Pd/BaSO_4$-Katalysator ergab eine H_2-Aufnahme von 102 % d.Th., berechnet auf die Gleichung



(Über den Verlauf der Hydrierung siehe Abb. 4).

b)13 Aus der Hydrierflüssigkeit ließ sich mit schwefelsaurer 2,4 DNPH-Lösung das 2,4 DNP-Hydrazon des Methyläthylketons in einer Ausbeute von 98 % d.Th., bezogen auf eingesetztes Hydroperoxyd, isolieren. Bei der Reaktion des

b)14 Butanol-2-hydroperoxyd-2 mit schwefelsaurer 2,4 DNPH-Lösung erhielt ich das 2,4 DNP-Hydrazon des Methyläthylketons in einer Ausbeute von 60 % d.Th.

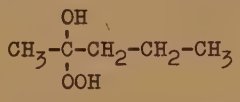
Durch diese Befunde ist die Struktur des bisher unbekannten Butanol-2-hydroperoxyd-2 gesichert.

Die Substanz detoniert beim Erhitzen im Reagenzglas über dem Bunsenbrenner. Sie riecht nach Chlorkalk und ätzt die Haut unter Bildung weißer Flecken wie H_2O_2. Mit $Pb(OAc)_4$/Eg war eine starke Reaktion unter Bildung von Sauerstoff zu beobachten. Die Substanz ist gut löslich in Eisessig und Wasser, in letzterem erfolgt rasche Hydrolyse zu Keton und H_2O_2. In CCl_4 zerfällt die Substanz bei Zimmertemperatur. Der Zerfall läßt sich im IR-Spektrum am Auftreten einer C=O-Bande bei 5,8 μ leicht verfolgen.

D c) Darstellung des Pentanol-2-hydroperoxyd-2

W. DILTHEY (36) erhielt bei der Reaktion von Methylpropylketon mit H_2O_2 kein definiertes Peroxyd.

c)1 Bei der Photoxydation einer Lösung von 0,505 g Benzophenon in 50 ml Pentanol-2 wurden bei 12-13°C in 31-stündiger Belichtung 1,7 l Sauerstoff aufgenommen, entsprechend einer durchschnittlichen Reaktionsgeschwindigkeit von 0,96 ml/Min. (vgl. Abb. 5). Durch Hochvakuumdestillation isolierte ich aus der belichteten Lösung 1,5 g Pentanol-2-hydroperoxyd-2 (Kp: 26-29°C/0,1 Torr; farblose Flüssigkeit):



c)11 Die jodometrische Bestimmung des aktiven Sauerstoffs ergab 98,9 % d.Th., bezogen auf Pentanol-2-hydroperoxyd-2.

c)12 Bei der Reaktion des Peroxyds mit einer schwefelsauren Lösung von 2,4 DNPH konnte ich das 2,4 DNP-Hydrazon des Methylpropylketons in 66 %iger Ausbeute isolieren.

Den Zerfall von Pentanol-2-hydroperoxyd-2 in die Carbonylkomponente und H_2O_2 konnte ich im IR-Spektrum (in CCl_4) nachweisen. (Siehe Abb. 10)

Pentanol-2-hydroperoxyd-2

$C_5H_{12}O_3$ (120,15) ber.: C 49,98 % H 10,07 %

gef.: C 51,25 % H 9,89 %

n_D^{20}: 1,4402; d_4^{20}: 1,05338

Die Versuche zeigen, daß es sich bei der im Hochvakuum destillierten Substanz um das hier erstmals dargestellte Pentanol-2-hydroperoxyd-2 handelt.

D d) Darstellung von Pentanol-3-hydroperoxyd-3

d)1 Bei der Photoxydation einer Lösung von 0,826 g Benzophenon in 50 ml Pentanol-3 erreichte ich in 57-stündiger Belichtung eine Sauerstoffaufnahme der Lösung von 2,25 l, entsprechend einer Ø RG von 0,98 ml/Min. Bei der Aufarbeitung durch Hochvakuumdestillation erhielt ich 2,18 g einer farblosen Flüssigkeit vom Kp/0,1 Torr: 33°C. Aus-

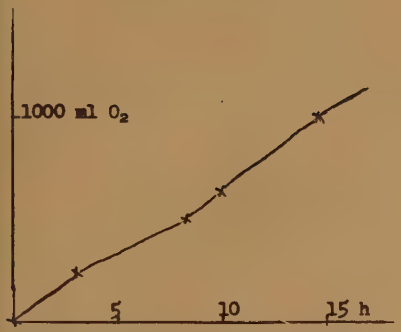


Abb. 5:Autoxydation von Pentanol-2.
X=Zusatz von 92 mg Benzophenon

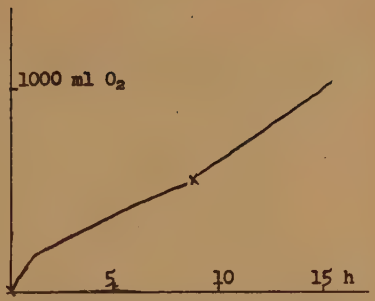


Abb.6:Autoxydation von Pentanol-3.
X=Zusatz von 92 mg Benzophenon

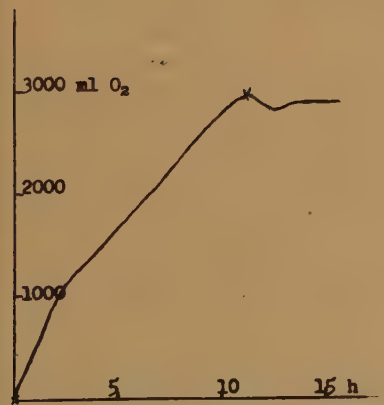


Abb.7:Autoxydation von Glykolacetal
X=Zusatz von 500 mg Benzophenon

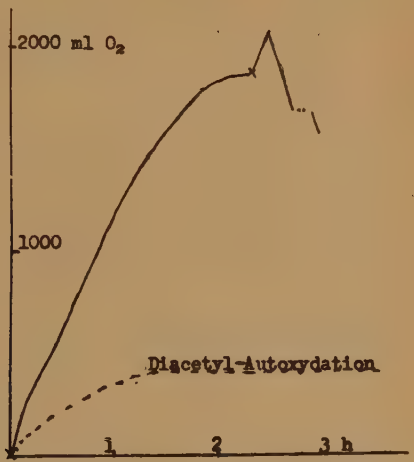


Abb.8:Autoxydation von Diisopropyl-
äther in Gegenwart von Diacetyl.
X=Zusatz von Diacetyl

beute 18,1 % d.Th., bezogen auf O_2-Aufnahme.

Die Substanz ist außerordentlich zersetzlich, sie gast bereits beim Stehen bei Zimmertemperatur. Ein IR-Spektrum ließ sich nicht aufnehmen, da sich die Substanz beim Zusammenbringen mit Metallteilen (Meßküvette) unter heftiger Gasentwicklung zersetzte.

d)11 Die jodometrische Bestimmung des aktiven Sauerstoffs ergab einen Wert von 72 % d.Th. bezogen auf Pentanol-3-hydroperoxyd-3.

d)12 Mit schwefelsaurer Lösung von 2,4 DNPH erhielt ich aus dem Hydroperoxyd das 2,4 DNP-Hydrazon des Diäthylketons in einer Ausbeute von 58 % d.Th., bezogen auf Pentanol-3-hydroperoxyd-3.

Pentanol-3-hydroperoxyd-3

$C_5H_{12}O_3$ (120,15)	ber.:	C 49,98 %	H 10,07 %
	gef.:	C 50,38 %	H 10,69 %

Diese Befunde deuten darauf hin, daß auch bei der Photoxydation von Pentanol-3 ein dialkylsubstituiertes Hydroxy-hydroperoxyd entstanden war.

E. Allgemeines über die Autoxydation von Kohlenwasserstoffen

Für die nicht sensibilisierten Reaktionen der gesättigten Kohlenwasserstoffe mit Sauerstoff sind im allgemeinen Temperaturen von 100 - 130°C erforderlich, um eine Dehydrierung zu erreichen (32). Eine durch Radikale bei Zimmertemperatur eingeleitete Dehydrierung erscheint daher von vornherein vorteilhaft.

Eine allgemein gültige Regel, an welcher Stelle im Molekül eine CH-Bindung gespalten wird, kann nicht aufgestellt werden. Nicht zutreffend erscheint jedenfalls die Annahme, daß prinzipiell eine tertiäre CH-Bindung leichter radikalisch spaltbar sei als eine primäre CH-Bindung (124). So konnten J.H. KNOX und A.F.TROTMAN-DICKENSON (65) nachweisen, daß die Aktivierungsenergie der Reaktion von Methylradikalen mit primären CH-Bindungen ge-

ringer ist als die der Reaktion mit sekundären und tertiären CH-Bindungen. Nur so ist es zu verstehen, daß ich bei der mit Benzophenon sensibilisierten Autoxydation des p-Cymols neben dem 2-p-Tolylpropyl-2-hydroperoxyd auch Cuminsäure isolieren konnte. Sterische Faktoren scheinen bei der radikalischen Dehydrierung eine wichtige Rolle zu spielen (79).

Enthält eine organische Substanz in ihrem Molekül eine C=C-Bindung, so unterliegt sie leicht radikalischen Angriffen (32). Aus diesem Grunde ist es verständlich, daß von den Kohlenwasserstoffen besonders die Olefine befähigt sind, Autoxydationsreaktionen einzugehen (30). Auf diese Weise lassen sich also Verbindungen darstellen, die neben der C=C-Bindung eine Hydroperoxydgruppe enthalten, wie etwa aus dem Cyclohexen das Cyclohexenylhydroperoxyd (52)(53). Diese Synthese wurde ja zunächst als unsensibilisierte Reaktion entdeckt (114). Ihr Mechanismus entspricht einer Kettenreaktion nach dem RH-Schema (4)(43).

Die aus Olefinen gebildeten Hydroperoxyde sind labiler als die Alkanhydroperoxyde, so daß man bei der unsensibilisierten Autoxydation auf tiefe Temperaturen angewiesen ist. Dadurch ist jedoch auch eine Beeinträchtigung der Oxydationsgeschwindigkeit bedingt (32).

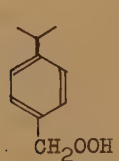
Außer α-ständigen Doppelbindungen haben auf die Abspaltbarkeit von H-Atomen auch aromatische Ringe, die mit der sich ausbildenden C-Radikalstelle konjugiert sind, einen starken Einfluß. Die aktivierende Wirkung des Phenylrestes ist jedoch geringer als die einer C=C-Doppelbindung. Daher sind bei der nichtsensibilisierten Autoxydation phenylsubstituierter Verbindungen auch höhere Temperaturen notwendig als bei Olefinen (32).

E a) Photoxydation von p-Cymol

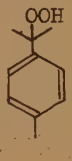
Die von mir am Beispiel der sekundären Alkohole beschriebene Hydroperoxyd-Synthese konnte ich auch zur Darstellung bereits bekannter Kohlenwasserstoff-Hydroperoxyde heranziehen. Hierbei interessierte zunächst die Autoxy-

dation des p-Cymols, die in zahlreichen Patenten in letzter Zeit beschrieben wurde (121)(123)(135).

CIAMICIAN und SILBER (22) hatten bei der Autoxydation des p-Cymols in Gegenwart von Wasser unter Belichtung Cuminsäure gefunden. H. HELBERGER und Mitarb. (50) formulierten die Bildung des Hydroperoxyds I.



I



II

III

Bevorzugt ist jedoch bei der bei höheren Temperaturen von etwa 110°C durchgeführten Autoxydation des p-Cymols die Bildung des 2-p-Tolylpropylhydroperoxyds-2(II)(109).

Im Gegensatz zu den bisherigen Erfahrungen erwies sich bei meinen Untersuchungen p-Cymol auch bei niederen Temperaturen autoxydabel. Bei der bei 14°C mit 2 g Benzophenon sensibilisierten Photoxydation von 100 ml p-Cymol erzielte ich in 28-stündiger Belichtung eine Sauerstoffaufnahme von 2920 ml. Ø RG: 2,14 ml/Min.

Die Hochvakuumdestillation lieferte 7,58 g (roh fraktioniert) 2-p-Tolylpropylhydroperoxyd-2, Kp: 56-60°C/5 · 10^{-2} Torr, entsprechend einer Ausbeute von 36,4 % d.Th. bezogen auf O_2-Aufnahme.

Als Nebenprodukt der Photoxydation des p-Cymols isolierte ich 2,56 g Cuminsäure (III), entsprechend einer Ausbeute von 17,9 % d.Th. bezogen auf O_2-Aufnahme. Da man bislang annahm, daß der Angriff auf die CH_3-Gruppe durch die hohe Autoxydationstemperatur (110-130°C) hervorgerufen wurde, ist es erstaunlich, daß sich auch bei der mit Benzophenon sensibilisierten Autoxydation bei Zimmertemperatur Cuminsäure bildete. Die Abnahme der Oxydationsgeschwindigkeit dürfte auf die Bildung von Wasser zurückzuführen sein. Die Inhibitorwirkung des bei der Autoxydation von p-Cymol entstehenden Wassers wurde bereits von

H.N. STEPHENS (115) erkannt. Bei einer bei 85°C durchgeführten Autoxydation konnte er nur die Bildung von Cuminaldehyd und Cuminsäure nachweisen.

b) Photoxydation von Cyclohexen

Bei der Photoxydation des Cyclohexens interessierte mich der Unterschied der Oxydationsgeschwindigkeit zwischen der sensibilisierten und der unsensibilisierten Reaktion. Auf eine Isolierung des bekannten Cyclohexenylhydroperoxyds verzichtete ich. Es wurde in der Belichtungslösung direkt mit Natriumsulfit reduziert und das entstandene
b)1 Cyclohexenol durch Destillation isoliert. Die nachfolgende Tabelle gibt eine Übersicht über einen unsensibili-
b)2 sierten und einen mit Benzophenon sensibilisierten Autoxydationsversuch:

Versuch I : 1560 g Cyclohexen, Lampe HgH 5000, Temperatur 60°C

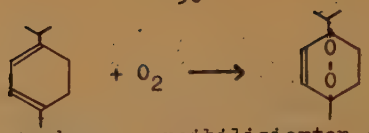
Versuch II: 2060 g Cyclohexen, 12 g Benzophenon, Lampe Hg H 5000, Temperatur anfangs 60°C, dann 48°C.

	Versuchsdauer	O_2-Aufnahme	Ø RG l/Std.	RG max. l/Std.	Ausbeute an Cyclohexenol
I	48 Std.	224 l	4,7	7,5	42 %
II	39 Std.	377 l	9,6	16	38,2 %

Die Überlegenheit der sensibilisierten Photoxydation des Cyclohexens gegenüber der unsensibilisierten Photoxydation geht aus der Tabelle klar hervor. Der Abfall der Cyclohexenolausbeute läßt sich dadurch erklären, daß bei Erhöhung der Hydroperoxyd-Konzentration die Prileschajew-Reaktion begünstigt wird. So ließ sich aus Versuch II auch trans-Cyclohexandiol-(1,2) isolieren.

c) Photoxydation von α-Terpinen

Wie G.O. SCHENCK (96)(100)(100a)(101) zeigen konnte, führt die durch fluoreszierende Farbstoffe sensibilisierte Autoxydation von α-Terpinenlösungen zur Bildung von Askaridol.



Mit der durch Benzophenon sensibilisierten Autoxydation von α-Terpinen ohne Lösungsmittel wollte ich eine dem p-Cymolhydroperoxyd analoge Verbindung darstellen.

I oder II

Ich belichtete 100 ml α-Terpinen in Gegenwart von 364 mg Benzophenon (16°C) und erzielte in 5 Stunden eine Sauerstoffaufnahme von 4600 ml. ∅ RG: 15,2 ml/Min., RG max.:

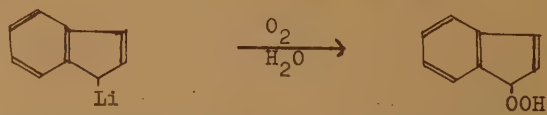
c)1 37 ml/Min. Die anschließende Hochvakuumdestillation lieferte 4 g einer peroxydischen Substanz, die sich in ihren Eigenschaften nicht wie Askaridol verhielt. Beim Erwärmen reagierte sie mit $Pb(OAc)_4$/Eg unter schwacher O_2-Entwicklung.

CH-Analyse: $C_{10}H_{16}O_2$ (186,23) ber.: C 71,39 % H 9,59 %
gef.: C 71,06 % H 9,76 %

Das IR-Spektrum dieser peroxydischen Substanz (leicht gelbe Flüssigkeit, Kp: 76°C/10^{-2} Torr) zeigt eine gut ausgeprägte OH-Bande bei 2,9 µ und zwei Carbonylbanden bei 5,8 u und 5,95 u. Diese Befunde sprechen für die Bildung eines Hydroperoxyds der Formel II.

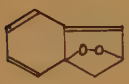
d) Photoxydation von Inden

Bisher ist es noch nicht gelungen, durch Autoxydation von Inden zu einem Indenhydroperoxyd zu gelangen. H.HOCK und F.ERNST (51) konnten durch Autoxydation von Indenyllithium und anschließende Hydrolyse das Indenylhydroperoxyd darstellen.

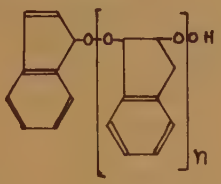


Für das bei der Autoxydation von Inden entstehende Peroxyd schlugen H. HOCK und F. DEPKE (54) die Formel I vor. Die Bildung würde also einer Diensynthese mit O_2 analog der Askaridolsynthese nach G.O.SCHENCK (100a) entsprechen.

G.A.RUSSELL (94)(95) dagegen vermutet die Bildung eines polymeren Hydroperoxyds der Formel II.



I



II

Bei meinen Versuchen konnte ich kein destillierbares Indenhydroperoxyd isolieren. Ein Zusatz von Benzophenon zu Inden wirkte sich auf die O_2-Aufnahme des stark autoxydablen Indens inhibierend aus. Daß die belichtete peroxydische Lösung mit $Pb(OAc)_4$/Eg nicht unter Sauerstoffentwicklung reagierte, schließt die Bildung eines polymeren Hydroperoxydes nicht aus, da durch G.O.SCHENCK (102) und Mitarb. die Bildung atypischer Hydroperoxyde am Beispiel des Alloocimens nachgewiesen werden konnte. W.SCHÄNZER, der im Arbeitskreis von G.O.SCHENCK die durch Methylenblau photosensibilisierte Autoxydation von Inden bearbeitete, konnte nach Aufarbeitung der Belichtungslösungen keine definierten Indenperoxyde isolieren. Er faßte Homophthalaldehyd und Homophthalsäure.

F. Photoxydation von Äthern

I) Allgemeines über die Autoxydation der Äther

Bislang waren nur zwei monomere Ätherhydroperoxyde, nämlich das Tetrahydrofuranhydroperoxyd (R.TANNENBERGER (117)) und das Isochromanylhydroperoxyd (A.RIECHE und E.SCHMITZ (85)) durch Autoxydation erhalten worden.

Wie ich bereits einleitend erwähnte, wurde die Autoxydationsneigung des Diäthyläthers schon frühzeitig erkannt. A.M. CLOVER (24) stellte fest, daß ein vorheriger Zusatz von Acetaldehyd die Ausbeute an Peroxyd erhöht. Schließlich war es A.RIECHE (88), der dem Acetaldehyd, der auch bei der Autoxydation des Diäthyläthers entsteht, eine Sensibilisatorwirkung zuschrieb.

Die Reaktion des Diäthyläthers mit Sauerstoff hatten sowohl H.WIELAND und A. WINGLER (131) als auch R.NEU (74) in einer Dehydrierung zum Vinyläthyläther unter Bildung von

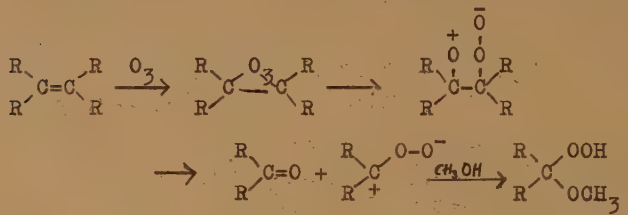
H_2O_2 vermutet. In neuerer Zeit konnten N.A.MILAS u.Mitarb. (70) zeigen, daß die umgekehrte Reaktion, also die Addition von H_2O_2 an Vinyläthyläther das Diäthyläther-α-hydroperoxyd liefert:

$$CH_2=CH-O-C_2H_5 + H_2O_2 \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{OOH}{|}}{CH}-O-C_2H_5$$

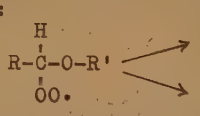
Einen bedeutenden Platz auf dem Gebiet der Ätherhydroperoxydforschung nehmen die Arbeiten von A.RIECHE (82-92)ein. Seit langem formuliert er die Bildung von Äther-α-hydroperoxyden, die er auf synthetischem Wege als Aldehyden,Alkoholen und H_2O_2 darstellen konnte:

$$CH_3-CHO + H_2O_2 \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{OOH}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-OH \xrightarrow[(P_2O_5)]{C_2H_5OH} CH_3-\underset{\underset{OOH}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-O-C_2H_5$$

Ein anderer Weg, zu Ätherhydroperoxyden zu gelangen, besteht in der Ozonolyse tetraalkylsubstituierter Olefine in methanolischer Lösung(R.CRIEGEE und G.LOHAUS (28)):



Bei der mit Anthrachinon-2,5-disulfonsaurem Natrium photosensibilisierten Autoxydation wasserhaltiger Diäthyläther-lösungen konnte M.V.LOCK (68) lediglich Acetaldehyd,Äthanol, Essigsäureäthylester und H_2O_2 nachweisen.Die Bildung dieser Substanzen erklärt LOCK mit dem Zerfall von Peroxydradikalen:



Einen interessanten analogen Angriff auf dasα-ständige C-Atom fanden L.HORNER und F.HÜBENETT (57) bei der Reaktion des Di-n-butyläthers mit NO_2. HORNER und HÜBENETT gelang die Isolierung eines α-substituierten Di-n-butyläthers:

$$CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\underset{NO_2}{|}}{CH}-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$$

Daß nicht immer bei der Umsetzung von Radikalen mit

Äthern ein α-ständiges C-Atom angegriffen wird, zeigt die Umsetzung von Methylen mit Diäthyläther. Wie V. FRANZEN und L. FIKENTSCHER (45) zeigen konnten, entsteht bei der Umsetzung von $^{14}CH_2$ mit Diäthyläther der Äthylpropyläther durch Angriff in ß-Stellung:

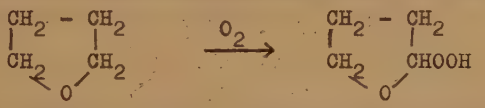
$$C_2H_5\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + {}^{14}CH_2 \longrightarrow C_2H_5\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}{}^{14}CH_3$$

Die Umsetzung von Tetrahydrofuran mit CH_2 lieferte in etwa gleichen Teilen α- und ß-Methyltetrahydrofuran.

II. Eigene Versuche zur Photoxydation der Äther in Gegenwart von Benzophenon

a) Photoxydation von Tetrahydrofuran

Aus dem Tetrahydrofuran hatten sowohl R. TANNENBERGER (117, vgl. 81) als auch A. ROBERTSON (93) durch Autoxydation das Tetrahydrofuranhydroperoxyd (THFH) erhalten.



Bei der mit Benzophenon sensibilisierten Photoxydation von Tetrahydrofuran gelang es mir, das Tetrahydrofuranhydroperoxyd in weit höherer Raum-Zeitausbeute als R.TANNENBERGER (117) zu erhalten. Auch R. TANNENBERGER führte seine Versuche unter UV-Bestrahlung aus. Im Vergleich der beiden Methoden möchte ich einen Versuch von R.TANNENBERGER einem meiner Versuche in einer Tabelle gegenüberstellen:

	E ml THF	Zeit Std.	A THFH	Kp °C Torr	n_D^{20}	% C	% H
R. Tannenberger	1090	20	5,27g	50-60 /1,4		45,76	7,99
H.D.Becker	100	28,5	28,56g	45-55 /0,1	1,4360	46,29	7,33

Tetrahydrofuranhydroperoxyd ber. C 46,15 % H 7,75 %
$C_4H_8O_3$ (104,10)

Bezogen auf die O_2-Aufnahme entstand das THFH in dem von mir durchgeführten Versuch in einer Ausbeute von 46 % d.Th.

Das Tetrahydrofuranhydroperoxyd ist eine wasserklare Flüssigkeit, die aus Kaliumjodid in Eisessig bei Zimmertemperatur sofort Jod ausscheidet. Mit $Pb(OAc)_4$/Eg setzt heftige Sauerstoffentwicklung ein.

Bei der Hochvakuumdestillation des Tetrahydrofuranhydroperoxyds nehmen die H-Werte der CH-Analysen der letzten Fraktion ab, was auf die Bildung von γ-Butyrolacton zurückzuführen ist. Im IR-Spektrum trat bei 5,65 µ eine Lactonbande auf, die mit der des γ-Butyrolactons identisch war. Den Zerfall des THFH in γ-Butyrolacton bei 70-80°C wies bereits A. ROBERTSON (93) nach.

a)11 Bei der Reaktion des THFH in schwefelsaurer 2,4 DNPH-Lösung erhielt ich das 2,4 DNP-Hydrazon des γ-Oxybutyraldehyds (Fp 130°C) in einer Ausbeute von 17 %.

a)12 Beim Zusammengeben von THFH mit konz. Schwefelsäure trat heftige Gasentwicklung unter sofortiger Braunfärbung ein. Das freiwerdende Gas verbrannte mit blauer Flamme, was auf die Bildung von CO hindeutet.

Bei der Aufarbeitung der Belichtungsansätze konnte ich
a)14 in der vorgelegten Kühlfalle stets Ameisensäure nachweisen (Chromotropsäuretest, vgl. F. FEIGL [+]).

a)12 Aus THFH und Äthanol in Gegenwart von 2 n Schwefelsäure entstand beim Kochen Ameisensäureäthylester, den ich durch Destillation isolierte.

b) Photoxydation von Isochroman

S. SIEGEL und S. COBURN (112) fanden, daß Isochroman beim Stehenlassen an der Luft ein dimeres Peroxyd bildet. Von A. RIECHE und E. SCHMITZ (85) konnte jedoch gezeigt werden, daß das Diisochromanylperoxyd durch Dimerisierung des bis dahin unbekannten Isochromanylhydroper-

---

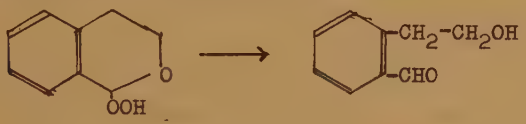
+) F. FEIGL: Qualitative Analysis by Spot Tests. Elsevier, New York, 1947, S. 397

oxyds (I) entsteht. Das Hydroperoxyd konnte von RIECHE und SCHMITZ durch Belichten von Isochroman unter O_2 in einer Ausbeute von 50 % (bezogen auf O_2-Aufnahme) isoliert werden.

Bei der mit Benzophenon sensibilisierten Photoxydation des Isochromans konnte ich das Isochromanylhydroperoxyd in einer Ausbeute von 52 % d.Th., bezogen auf O_2-Aufnahme, darstellen. Gegenüber der unsensibilisierten Photoxydation besteht der Vorteil, daß bei Gegenwart von Benzophenon die Belichtungszeit erheblich verkürzt werden kann.

b)21 Spaltungsreaktion mit 2,4 DNPH

Aus dem Isochromanylhydroperoxyd konnten RIECHE und SCHMITZ bei Einwirkung von salzsaurer 2,4 DNPH-Lösung das 2,4 DNP-Hydrazon des o-ß-Oxyäthylbenzaldehyds (II) in einer Ausbeute von 81 % d.Th. isolieren:

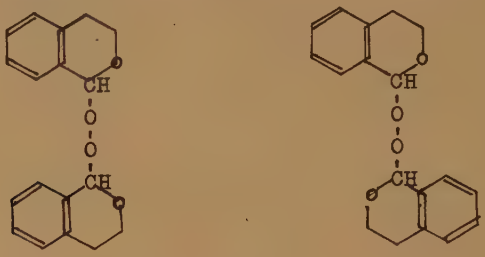


I II

Wie meine Versuche zeigten, entsteht bei der Einwirkung von schwefelsaurer 2,4 DNPH-Lösung auf das Isochromanylhydroperoxyd der o-ß-Oxyäthylbenzaldehyd in 94,5 %iger Ausbeute.

Die Ausbeute an Isochromanylhydroperoxyd nahm bei meinen
b)3 Versuchen mit verlängerter Belichtungszeit und Verminderung des Benzophenon-Zusatzes ab. So lieferte eine 19,5-stündige Belichtung von 50 ml Isochroman und 2 g Benzophenon das Isochromanylhydroperoxyd nur in einer Ausbeute von 9,3 % d.Th. (bezogen auf O_2-Aufnahme). Eine 24-
b)4 stündige Belichtung von 50 ml Isochroman und 1 g Benzophenon ergab das Isochromanylhydroperoxyd nur in Spuren.
b)5 Nach einer 30-stündigen Belichtung von 100 ml Isochroman und 2,5 g Benzophenon isolierte ich aus der belichteten

Lösung Diisochromanylperoxyd in einer Ausbeute von 49 % d.Th., bezogen auf O_2-Aufnahme. Die von A. RIECHE und E. SCHMITZ gefundenen Meso- und Racemformen trennte ich nach der von RIECHE und SCHMITZ gegebenen Vorschrift.



F c) Photoxydation von Di-n-butyläther

Ein Hydroperoxyd des Di-n-butyläthers ist bislang noch nicht gefunden worden, obwohl die Autoxydationsneigung des Di-n-butyläthers bekannt ist. A.M. CLOVER (24) hatte gefunden, daß Di-n-butyläther beim Belichten Sauerstoff aufnimmt, und formulierte für das entstandene Peroxyd die Struktur eines Äther-α-hydroperoxyds.

c)1 Bei der Belichtung einer Lösung von 2 g Benzophenon in 80 ml (61 g) Di-n-butyläther beobachtete ich in 30 Stunden eine O_2-Aufnahme von 7,5 l. Die Ø RG betrug 4,2 ml/Min, die maximale RG 10 ml/Min. In der belichteten Lösung konnte ich 31,3 % des aufgenommenen Sauerstoffs als aktiven O_2 nachweisen. Die Aufarbeitung der belichteten Lösung durch Hochvakuumdestillation ergab 3,5 g (entsprechend 6,2 % d.Th., bezogen auf O_2-Aufnahme) Di-n-butyläther-α-hydroperoxyd Kp $62^{\circ}C/0{,}1$ Torr.

c)11

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}\underset{\underset{OOH}{|}}{CH}\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}(CH_2)_2\text{-}CH_3$$

Die Flüssigkeit riecht schwach nach Chlorkalk. Sie ist löslich in Eg, Äthanol, Methanol und Benzol. Beim Erhitzen im Reagenzglas über dem Bunsenbrenner tritt Zersetzung unter Aufschäumen ein. Mit $Pb(OAc)_4$/Eg reagiert die Substanz unter heftiger Sauerstoffentwicklung.

c)12 Bestimmung des akt. O_2: Die jodometrische Bestimmung des Peroxydgehaltes ergab 96,5 % d.Th., bezogen auf Di-n-butyläther-α-hydroperoxyd.

c)13 Spaltungsreaktion mit 2,4 DNPH: Bei der Umsetzung mit schwefelsaurer 2,4 DNPH-Lösung konnte ich das 2,4 DNP-Hydrazon des Butyraldehyds in 82,5 %iger Ausbeute isolieren, bezogen auf die Gleichung:

$$CH_3-(CH_2)_2-\underset{\underset{OOH}{|}}{CH}-O-(CH_2)_3-CH_3 \xrightarrow{2,4\ DNPH} 2\ CH_3-CH_2-CH_2-CHO$$

CH-Analyse:
Di-n-butyläther-α-hydroperoxyd

$C_8H_{18}O_3$	(162,22)	ber.:	C 59,23 %	H 11,18 %
		gef.:	C 59,13 %	H 10,53 %

MG kryoskopisch in Benzol: 170.

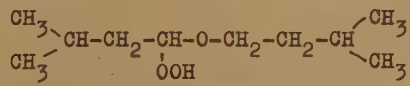
Aus diesen Befunden geht klar hervor, daß es sich bei der von mir dargestellten Verbindung um das Di-n-butyläther-α-hydroperoxyd handelt. Die von A.M. CLOVER vermutete Struktur wird durch meine Versuche sichergestellt.

d) Photoxydation von Diisoamyläther

A.M. CLOVER (24) stellte fest, daß Diisoamyläther bei der Autoxydation eine peroxydische Substanz liefert. Über die Struktur der Verbindung war nichts bekannt.

d)1 Ich photoxydierte eine Lösung von 85 ml (67 g) Diisoamyläther und 2 g Benzophenon und erhielt in 23,75 Stunden eine Sauerstoffaufnahme von 6,17 l. Die Ø RG betrug 4,3 ml/Min. Die max. RG lag bei 14,65 ml/Min.

Bei der Aufarbeitung durch Hochvakuumdestillation erhielt ich 5,79 g Diisoamyläther-α-hydroperoxyd (schwach gelbliche Flüssigkeit), Kp $59^{\circ}C/5\cdot10^{-2}$ Torr. (Ausbeute an Hydroperoxyd 11 % d.Th. bezogen auf O_2-Aufnahme).

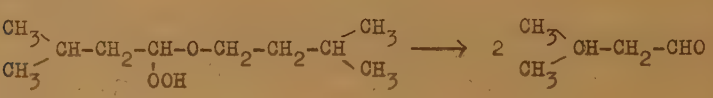


Mit $Pb(OAc)_4$/Eg reagiert die Substanz unter starker Sau-

erstoffentwicklung. Beim Erhitzen des Hydroperoxydes im Reagensglas über dem Bunsenbrenner tritt Zersetzung unter Aufschäumen ein. Das Hydroperoxyd löst sich in polaren organischen Lösungsmitteln, wie Eg oder Äthanol. Die Molekulargewichtsbestimmung in Eg deutet auf leichte Zersetzlichkeit der Verbindung.

d)11 Bestimmung des akt. O_2: Die jodometrische Peroxydbestimmung ergab 94 % d.Th., bezogen auf Diisoamyläther-α-hydroperoxyd.

d)12 Spaltungsreaktion mit 2,4 DNPH: Bei der Reaktion des Hydroperoxydes mit einer schwefelsauren Lösung von 2,4 DNPH erhielt ich das 2,4 DNP-Hydrazon des Isovaleraldehyds in einer Ausbeute von 64 % d.Th., bezogen auf die Gleichung



CH-Analyse:
Diisoamyläther-α-hydroperoxyd

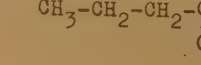
$C_{10}H_{22}O_3$ (190,28) ber.: C 63,12 % H 11,68 %
gef.: C 62,93 % H 11,18 %

MG kryoskopisch in EG: 150.

Nach den oben beschriebenen Reaktionen und der CH-Analyse handelt es sich bei der Substanz um das bisher unbekannte Diisoamyläther-α-hydroperoxyd.

e) Photoxydation von Methyl-butyläther

e)1 Ich photoxydierte eine Lösung von 2 g Benzophenon in 100 ml (84 g) Methylbutyläther. Nach 36,25 Stunden waren 3,30 l Sauerstoff aufgenommen, entsprechend einer Ø RG von 1,54 ml/Min. Die höchste RG war mit 13,7 ml/Min. zu beobachten. Die Aufarbeitung durch Hochvakuumdestillation lieferte überraschenderweise kein Ätherhydroperoxyd, sondern das bereits bekannte 1-Hydroxybutyl-1-hydroperoxyd, (Ausbeute 4,31 g entsprechend 27,2 % d.Th., bezogen auf O_2-Aufnahme):



CH-Analyse:
1-Hydroxybutyl-1-hydroperoxyd

$C_4H_{10}O_3$ (106,12) ber.: C 45,27 % H 9,50 %
gef.: C 45,27 % H 7,85 %

MG kryoskopisch in Eg: 90.

e)11 Bestimmung des akt. O_2: Die jodometrische Bestimmung des Peroxydgehaltes ergab 103 % d.Th., bezogen auf 1-Hydroxybutyl-1-hydroperoxyd.

e)12 Reaktion mit 2,4 DNPH: Die Umsetzung des Hydroperoxyds mit schwefelsaurer 2,4 DNPH-Lösung ergab das 2,4 DNP-Hydrazon des n-Buty raldehyds, Ausbeute 54,5 % d.Th.

Das 1-Hydroxybutyl-1-hydroperoxyd hat W. EGGERSGLÜSS bereits durch Addition von H_2O_2 an Butyraldehyd darstellen können:

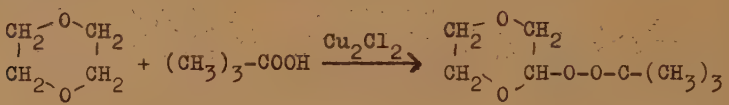
$$CH_3-CH_2-CH_2-CHO + H_2O_2 \longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle OOH}{\underset{|}{C}}HOH$$

F f) Photoxydation von Dioxan

Da Dioxan als Lösungsmittel häufige Verwendung gefunden hat, wirken sich die darin vorkommenden Peroxyde oft recht störend aus. An Versuchen zur Isolierung eines Dioxanperoxyds hat es deshalb auch nicht gefehlt. N.A.MILAS (71) glaubt im autoxydierten Dioxan Glyoxal nachgewiesen zu haben. Durch polarographische Untersuchungen an peroxydhaltigem Dioxan konnte M.L.J.BERNARD (13) nachweisen, daß das "dioxane peroxyde" bei $E\,\frac{1}{2} = -0{,}875$ Volt reduziert wird. Ein in wässriger Lösung aufgenommenes Polarogramm deutete auf die Bildung von H_2O_2. J. UKITA und T. KONAMI (119) untersuchten die Autoxydation des Dioxans in Gegenwart von Radikalstartern, wie Dibenzoylperoxyd oder Azodiisobuttersäuredinitril, polarographisch und konnten eine Reduktionsstufe bei - 0,9 Volt finden, die sie einem Hydroperoxyd zuordneten.

Die erfolgreiche Verwendung von typischen Radikalstartern bei der Autoxydation des Dioxans legte natürlich den Gedanken nahe, nach bereits bekannten radikalischen Reaktionen des Dioxans zu suchen und damit die Erfolgs-

chancen für eine sensibilisierte Autoxydation zu prüfen. Bei der normalen Autoxydation des Dioxans bei 100°C konnte R. TANNENBERGER (117) keine peroxydischen Produkte isolieren. Ein bei 60°C von R. TANNENBERGER durchgeführter Autoxydationsversuch ergab wenig peroxydischen Rückstand, der sich bei der Destillation unter Bildung weißer Nebel zersetzte.
Aus einem US-PATENT (122) geht hervor, daß Dioxan und Decen-1 in Gegenwart von Dibenzoylperoxyd eine ölige Verbindung (lubricant) bilden. M.S. KHARASCH und A. FONO (61, 62) fanden bei der Reaktion von Dioxan mit tertiär Butylhydroperoxyd die Bildung des tertiär Butylperoxydioxans.



Die von K. PFORDTE (66)(77) durchgeführte intramolekulare Dehydrierung des Dioxans, die Dioxanyldioxan lieferte, ließ die Bildung eines Dioxanylradikals wahrscheinlich erscheinen.

f)1 Eigene Versuche

Bei der Photoxydation einer Lösung von 2,5 g Benzophenon in 100 ml Dioxan erzielte ich innerhalb von 37,75 Stunden eine Sauerstoffaufnahme von 11 Ltr. Das entspricht einer Ø RG von 4,87 ml/Min. Als RG max. beobachtete ich 23,3 ml/Min.

Die jodometrische Peroxydbestimmung der belichteten Lösung ergab keine brauchbaren Werte. Nach SCHLÄPFER u.a. (106) ist die jodometrische Peroxydbestimmung in Dioxan nicht durchführbar.

Durch Hochvakuumdestillation isolierte ich aus der belichteten Lösung 13,45 g einer wasserklaren Flüssigkeit vom Kp 25°C/ 10^{-2} Torr (n_D^{20}: 1,4339). Die Substanz riecht nach Buttersäure, sie löst sich in allen organischen Lösungsmitteln und ist unlöslich in Wasser. Mit $Pb(OAc)_4$/ Eg setzte sofortige O_2-Entwicklung ein.

Dioxanylhydroperoxyd

$C_4H_8O_4$ (120,10) ber.: C 40,00 % H 6,71 %
gef.: C 40,15 % H 6,77 %

MG kryoskopisch in Eg: 103.

Die hier angeführten Daten berechtigten zu der Annahme, daß es sich um das bisher unbekannte Dioxanylhydroperoxyd handelt.

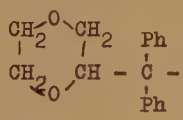
f)13 Nach Erhitzen des Dioxanylhydroperoxyds mit einer schwefelsauren 2,4 DNPH-Lösung schied sich ein Hydrazon ab, das nach CHN-Analyse als Bis-2,4-dinitrophenylhydrazon des Dialdehyds

$$OHC-CH_2-O-CH_2-CHO$$

anzusprechen ist (Fp 335 - 340°C, Zers.).
Durch Chromotropsäuretest nach FEIGL konnte ich unter den leicht flüchtigen Anteilen der Destillation Ameisensäure nachweisen.

f)14 Dioxanyldiphenylcarbinol

Aus den Rückständen der Hochvakuumdestillation der Dioxanbelichtungen erhielt ich in wechselnden Ausbeuten (5 - 38 % d.Th. bezogen auf Benzophenon) eine gut kristallisierte Substanz, bei der es sich nach CH-Analyse, Molekulargewicht und IR-Spektrum um das bisher unbekannte Dioxanyldiphenylcarbinol handelt:



Dioxanyldiphenylcarbinol

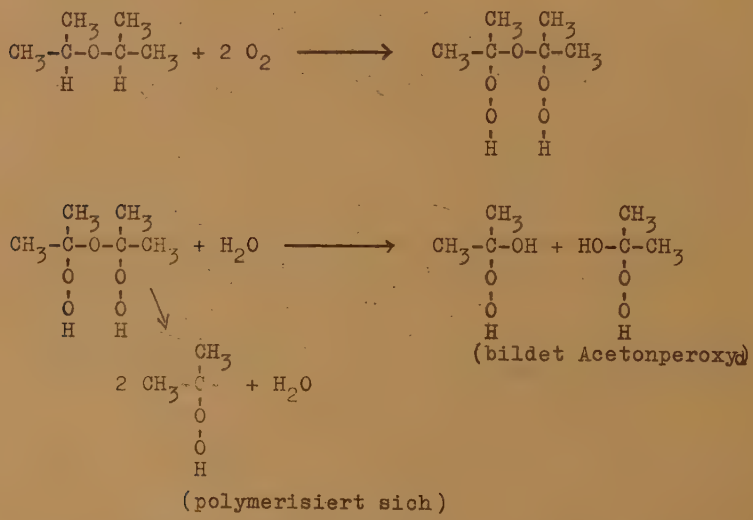
$C_{17}H_{18}O_3$ (270,31) ber.: C 75,53 % H 6,71 %
gef.: C 75,78 % H 6,66 %

MG ebullioskopisch in Chloroform: 278.

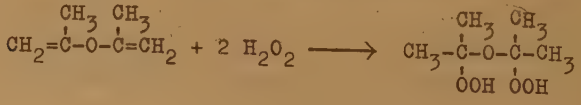
g) Photoxydation von Diisopropyläther

Von verschiedenen Autoren wurde festgestellt, daß Diisopropyläther bei der Autoxydation an der Luft trimeres Acetonperoxyd bildet (1)(63)(91). Die Autoxydationsgeschwindigkeit des Diisopropyläthers fand A.RIECHE (87) ebenso groß wie die des Diäthyläthers. Durch Zufall ge-

langten 1942 A. RIECHE und K. KOCH (91) in den Besitz einer größeren Menge stark oxydierten Diisopropyläthers und isolierten daraus trimeres und dimeres Acetonperoxyd, Aceton, H_2O_2 und "flüssige Peroxyde". In einem Fall gelang es RIECHE auch durch fraktionierte Vakuumdestillation eine Trennung der Bestandteile zu erreichen. Dabei "wurden die kristallinen Peroxyde weitgehend zersetzt, so daß nur flüssige Peroxyde, dafür aber eine vergrößerte Menge Aceton gefunden wurde". Dieser Versuch konnte nicht wiederholt werden, da stets Explosion eintrat. Aufgrund der analytischen Befunde formuliert RIECHE folgendes Reaktionsschema:



An Versuchen, ein Isopropylätherhydroperoxyd auf synthetischem Wege herzustellen, hat es nicht gefehlt. Nachdem es MILAS (70) gelungen war, durch protonenkatalysierte Addition von H_2O_2 an Vinyläthyläther das Diäthylätherhydroperoxyd darzustellen, versuchten R. CRIEGEE und K. METZ (33) durch Addition von H_2O_2 an Diisopropenyläther das Dihydroperoxyd des Diisopropyläthers zu gewinnen:



Der Versuch scheiterte jedoch. CRIEGEE erhielt das 2,2' Bishydroperoxydiisopropylidenperoxyd, welches auch ich bei der Autoxydation des Isopropanols als Nebenprodukt isolieren konnte.

g)1 Bei der Photoxydation einer Lösung von 1,45 g Benzophenon in 100 ml Diisopropyläther beobachtete ich eine O_2-Aufnahme von 3,9 l in 28 Stunden (Ø RG: 2,25 ml/Min., RG max.: 3,7 ml/Min.). Durch Hochvakuumdestillation isolierte ich aus der belichteten Lösung 2 g Isopropanolhydroperoxyd entsprechend einer Ausbeute von 12,4 % d.Th. bezogen auf O_2-Aufnahme.

g)11 Die jodometrische Peroxydbestimmung ergab einen Gehalt an aktivem O_2 von 96,5 % d.Th.

g)12 Mit 2,4 DNPH reagierte das Isopropanolhydroperoxyd unter Bildung des 2,4 DNP-Hydrazons des Acetons (Ausbeute 49,5 % d.Th.).

Propanol-2-hydroperoxyd-2

$C_3H_8O_3$ (92,09)	ber.:	C 39,18 %	H	8,76 %
	gef.:	C 38,73 %	H	8,31 %

Die Isolierung des Isopropanolhydroperoxyds aus autoxydiertem Diisopropyläther läßt das von RIECHE aufgestellte Zerfallsschema als wahrscheinlich gelten. Auch A.M. CLOVER (24) fand bei der Untersuchung der Autoxydation des Diisopropyläthers, daß das entstandene peroxydische Produkt einen höheren Gehalt an akt. O_2 aufwies, als einem Ätherhydroperoxyd entsprechen würde.

h) Photoxydation des sekundären Butyläthers

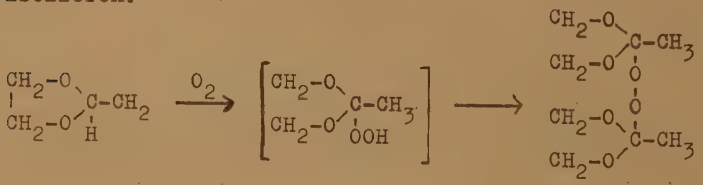
Bei der Photoxydation von 50 ml Di-sec.-butyläther in Gegenwart von 1,5 g Benzophenon wurden innerhalb von 43,5 Stunden 4880 ml Sauerstoff aufgenommen (Ø RG: 1,8 ml/Min., RG max.: 7,6 ml/Min.). Durch Hochvakuumdestillation der belichteten Lösung konnte ich in einer Ausbeute von 3,7 % (bezogen auf O_2-Aufnahme) 0,86 g Butanol-2-hydroperoxyd-2 isolieren. Die Substanz erwies sich in ihren Eigenschaften mit dem aus Butanol-2 durch Autoxydation erhaltenen Hydroperoxyd identisch. Anders jedoch als im Fall der Autoxydation der sekundären Alkohole,

bei der der aufgenommene Sauerstoff fast quantitativ als aktiver Sauerstoff gefunden wird, lieferte die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs bei autoxydierten sekundären Äthern nur Werte von etwa 30-40 % d.Th. Es muß deshalb in Erwägung gezogen werden, daß ein Teil der gebildeten Ätherhydroperoxydmoleküle zerfällt:

Für diesen Zerfall des Äthermoleküls sprechen auch andere Reaktionen von Radikalen mit Diisopropyläther. Während nämlich bei der Umsetzung von NO_2 mit Di-n-butyläther eine α-Substitution erfolgt, reagiert Diisopropyläther mit NO_2 unter Bildung von Aceton (L. HORNER u. F. HÜBENETT (57)). Analog reagiert Diisopropyläther mit Methylen unter Spaltung des Äthermoleküls und Bildung von Methylisopropyläther (V. FRANZEN u. L.FIKENTSCHER (45)).

G Photoxydation cyclischer Acetale

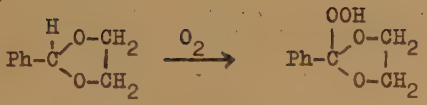
. EIGENBERGER (39) stellte fest, daß das Glykolacetal, das als Verunreinigung im Dioxan enthalten ist, für die Peroxydbildung des Dioxans verantwortlich sei. Dieser Befund regte R. CRIEGEE (32) an, Glykolacetal der Autoxydation zu unterwerfen. Es gelang ihm, das Peroxyd III zu isolieren.



I II III

Ich glaubte nun, bei der mit Benzophenon sensibilisierten Photoxydation des Glykolacetals das Hydroperoxyd II fassen zu können. Es war nämlich A. RIECHE und Mitarb. (84)(86) gelungen, durch Autoxydation phenylsubstituierter cyclischer Acetale zu Acetalhydroperoxyden zu ge-

langen:



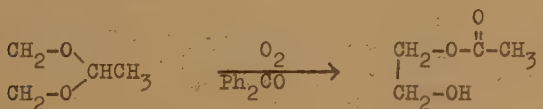
a) Photoxydation von Glykolacetal

Bei der Photoxydation einer Lösung von 0,5 g Benzophenon in 50 ml Glykolacetal wurden in 7 Stunden 3,3 l Sauerstoff aufgenommen. Als ich jedoch daraufhin nochmals 0,5 g Benzophenon zusetzte, trat Gasentwicklung ein (vgl. Abb. 7).

Durch Destillation der belichteten Lösung erhielt ich in einer Ausbeute von 59,7 % d.Th. (bezogen auf O_2-Aufnahme) 7,3 g Glykolmonoacetat. Diese Substanz identifizierte ich durch CH-Analyse und Acetylbestimmung.

Die Bildung des Glykolmonoacetats stellt einen Beitrag zur Photoxydation der Äther dar. Während man nämlich bei der Hydrolyse von symmetrisch substituierten α-Ätherhydroperoxyden nicht entscheiden kann, welches C-Atom bei der Hydrolyse die OH- oder C=O-Komponente liefert,

kann im Falle der Autoxydation des Glykolacetals klar entschieden werden, daß am C-Atom, welches bei der Autoxydation dehydriert wird, durch Hydrolyse eine Carbonylgruppe entsteht.



b) Photoxydation von Safrol

Bei der durch Benzophenon sensibilisierten Autoxydation von Safrol färbte sich die Lösung stark gelb. Da die belichtete Lösung mit $Pb(OAc)_4$ nicht unter O_2-Entwicklung reagierte und die Hochvakuumdestillation nur wenig zimtartig riechendes Destillat lieferte, liegt die Vermutung nahe, daß durch Reaktion eines intermediär gebildeten Hydroperoxyds mit der C=C-Doppelbindung der Allylgruppe

Safroloxyd entstanden war. Durch Destillation geht Safroloxyd in 3,4 Methylendioxy-hydrozimtaldehyd über (12).

H Reaktionsmechanismus der durch Benzophenon sensibilisierten Autoxydation.

Die Frage nach dem Mechanismus einer Reaktion wird naturgemäß durch die Endprodukte beantwortet. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit unterscheiden sich bezüglich der Endprodukte von den Ergebnissen früherer Autoren zum gleichen Thema. Ich konnte zeigen, daß bei der Autoxydation eines sekundären Alkohols ein Hydroperoxyd entsteht, welches die Hydroperoxydgruppe an dem die OH-Gruppe tragenden C-Atom hat. Der von BÄCKSTRÖM (6) angegebene Reaktionsmechanismus für die durch Benzophenon sensibilisierte Autoxydation der sekundären Alkohole ist somit teilweise ungültig, da er lediglich die Bildung von H_2O_2, aber nicht die Bildung organischer Peroxyde beschreibt. Somit scheiden auch die von PITTS u.a. (78) angegebenen Reaktionen der H_2O_2-Bildung aus.

Für den aufzustellenden Reaktionsmechanismus war schließlich die Frage zu klären, ob die von mir untersuchte photosensibilisierte Autoxydation der Alkohole in einer Kettenreaktion verläuft oder nicht. Für die Autoxydation des Äthylalkohols, sensibilisiert mit Benzophenon, gibt A. BERTHOUD (14) eine Quantenausbeute von 18 an. BÄCKSTRÖM (6) dagegen findet für die mit Benzophenon sensibilisierte Autoxydation des Isopropanols nur eine Quantenausbeute von 0,54. Eine Abschätzung der Quantenausbeute bei den von mir untersuchten Belichtungen des Isopropanols lieferte ebenfalls Werte von 0,5. Eine Kettenreaktion scheint also nicht vorzuliegen. Ich formuliere daher einen Reaktionsmechanismus, der über folgende Stufen führt:

1. Bildung des Diradikals des Benzophenons
2. Dehydrierung einer Isopropanolmolekel durch das Benzophenondiradikal unter Bildung eines Semipinakon- und eines Semibenzpinakonradikals
3. Addition von O_2 an ein Semipinakonradikal unter Bildung eines Peroxydradikals

4. Bildung des Hydroxyhydroperoxyds als Endprodukt durch Reaktion des Peroxydradikals mit einem Semibenzpinakonradikal unter Rückbildung von Benzophenon.

Formelmäßig ergibt sich dann folgendes Bild:

1) $(Ph)_2C{=}O + h\nu \longrightarrow (Ph)_2\dot{C} - O\cdot$

2) $(Ph)_2\dot{C} - O\cdot + CH_3CHOHCH_3 \longrightarrow (Ph)_2\text{-}\dot{C}\text{-}OH + CH_3\text{-}\overset{OH}{\overset{|}{\dot{C}}}\text{-}CH_3$

3) $CH_3\text{-}\overset{OH}{\overset{|}{\dot{C}}}\text{-}CH_3 + O_2 \longrightarrow CH_3\text{-}\overset{OH}{\overset{|}{C}}\text{-}CH_3$ (O–O·)

4) $CH_3\text{-}\overset{OH}{\overset{|}{\dot{C}}}\text{-}CH_3$ (O–O·) $+ (Ph)_2C - OH \longrightarrow CH_3\text{-}\overset{OH}{\overset{|}{C}}\text{-}CH_3 + Ph_2C{=}O$ (OOH)

Nun wurde von C. ÅQUIST - Göteborg (Privatmitteilung) für die von mir gefundene Isopropanolhydroperoxyd-Bildung eine Reaktion in Vorschlag gebracht, die experimentell zunächst nicht widerlegbar schien. Er formulierte die Addition von HO_2 an ein Semipinakonradikal unter Hydroperoxyd-Bildung. Das HO_2 sollte durch Dehydrierung eines Semibenzpinakonradikals gebildet werden (vgl. PITTS u.a. (78)):

5) $(Ph)_2\dot{C}OH + O_2 \longrightarrow Ph_2CO + HO_2$

Nach dieser Reaktion (5) müßte es also zumindest unwahrscheinlich sein, daß man bei Photoreaktionen des Benzophenons unter Sauerstoff Additionsreaktionen der Semibenzpinakonradikale, deren Konzentration naturgemäß gering ist, an andere Radikale findet. Da ich aber bei der mit Benzophenon sensibilisierten Autoxydation des Dioxans als Nebenprodukt das Dioxanyldiphenylcarbinol, eine bisher unbekannte Verbindung, isolieren konnte, ist eine Dehydrierung des Semibenzpinakonradikals nicht wahrscheinlich.

Auf die von mir untersuchten organischen Verbindungen übertragen, ergibt sich für die durch Benzophenon sensibilisierte Autoxydation zusammengefaßt folgendes Reaktionsschema:

1) $Ph_2CO + h\nu \longrightarrow Ph_2\dot{C} - \dot{O}$

2) $Ph_2\dot{C} - O\cdot + RH \longrightarrow R\cdot + Ph_2\dot{C} - OH$

3) $R\cdot + O_2 \longrightarrow ROO\cdot$

4) $ROO\cdot + Ph_2\dot{C} - OH \longrightarrow ROOH + Ph_2CO$

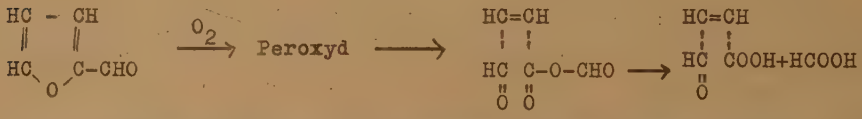
$R\cdot = R_1\dot{C}H_2$

$R_1\dot{C}(OH)R_2$

$R_1\dot{C}HOCH_2R_3$

I. Über die Peroxyd-Formiat-Umlagerung

Bei der mit Bengalrosa photosensibilisierten Autoxydation des Furfurols entdeckte G.O. SCHENCK (97, vgl. auch 37), daß das aus Furfurol gebildete Peroxyd sich in einen Ameisensäureester umlagert und unter Abspaltung von Ameisensäure die Maleinaldehydsäure bildet.



Bei der Autoxydation von aliphatischen Äthern hatte bereits A.M. CLOVER (24) gefunden, daß als Nebenprodukte Ameisensäureester auftreten. Auch F.G. FISCHER (44) machte die Feststellung, daß bei der Ozonisierung aliphatischer Äther der Ameisensäureester des dem Äther zugrunde liegenden Alkohols gebildet wird. Nach Ansicht Fischers ließe sich die Bildung der Ameisensäureester formal durch asymmetrische Dehydrierung des Äthers in α- und ß-Stellung und weitere Ozonisierung unter Sprengung der Kohlenstoffkette deuten. Da aber auch bei der normalen Autoxydation die Ameisensäureester gebildet werden, erscheint diese Erklärung unwahrscheinlich.

Wie ich nachweisen konnte, bildet sich bei der Autoxydation des Tetrahydrofurans und Dioxans ebenfalls Ameisensäure. Im Falle

des Tetrahydrofurans konnte ich zeigen, daß das Tetrahydrofuranhydroperoxyd beim Stehenlassen bei Zimmertemperatur Ameisensäure abspaltete. Beim Erhitzen mit H_2SO_4/H_2O ließen sich am frisch destillierten Tetrahydrofuranhydroperoxyd 30,3 % Ameisensäure titrimetrisch bestimmen. Dieser Befund macht es wahrscheinlich, daß die von G.O. SCHENCK gefundene Formiat-Bildung nicht nur auf ozonidartige Peroxyde beschränkt ist, sondern auch auf Äther-α-hydroperoxyde anwendbar ist.

K. Sensibilisator-Versuche:

Die nachfolgende Tabelle gibt eine Übersicht der Versuche, die gemacht wurden, um einen Sensibilisator für möglichst schnelle O_2-Aufnahmen zu finden. Aus der Tabelle geht hervor, daß Chinon-Derivate für die Autoxydation des Isopropanols wenig oder gar nicht geeignet sind. Mit Benzophenon werden dagegen nach meinen Versuchen die besten O_2-Aufnahmen erzielt. Bei zu hoher Konzentration an Sensibilisator tritt jedoch durch die Bildung von Benzpinakon, das sich am Lampenschacht abscheidet, eine Beeinträchtigung der Lichtabsorption ein.

Die Zusätze von Schwefelsäure sollten den Einfluß der Acidität auf die Autoxydation klären. Hohe Konzentrationen an Schwefelsäure bewirken eine Erniedrigung der O_2-Aufnahme. Die Erklärung hierfür dürfte in der Bildung von Oxoniumsalzen des Isopropanols zu finden sein (WELLS (127)).

$$(CH_3)_2 - CHOH + H^+ \rightleftharpoons (CH_3)_2 - \overset{(+)}{C}HOH_2$$

Die mit Benzaldehyd sensibilisierte Autoxydation des Isopropanols untersuchte ich nicht auf die Bildung des Isopropanolhydroperoxyds.

Bei der Sensibilisierung der Autoxydation des Diisopropyläthers mit Diacetyl konnte ich zwar eine gute O_2-Aufnahme erzielen (vgl. Abb. 8, Gasabgabe!), die Lösung reagierte aber mit Bleitetraacetat nicht unter O_2-Entwicklung, so daß eine Hydroperoxydbildung ausscheidet. Es ist natürlich möglich, daß sich unter dem Einfluß der aus Diacetyl gebildeten Essigsäure das Hydroperoxyd polymerisiert hat.

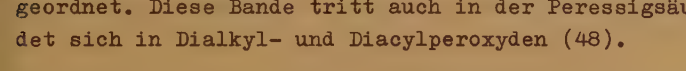
Nr. des Vers.	Sensibilisator	Mol Sens	Mol Isoprop.	Versuchs-temp. °C	O_2-Aufn. nach 1 Std. in ml	Bemerkungen
1	50 mg Anthrachinon	s. Bemerk.	0,5	14°	100	Sämtliche Chinonderivate waren nur teilweise in Isopropanol löslich.
2	50 mg Purpurin		0,5	15°, 55°	---	
3	104 mg o-Phenanthrenchinon		0,5	14°	15	
4	430 mg p-Xylochinon		0,5	14°	50	
5	Resacetophenon	10^{-3}	1,66	16°	---	
6	p-Phenylbenzophenon	$2 \cdot 10^{-3}$	1,6	16°	---	
7	318 mg Benzoin	$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,75	16°	395	Benzoin teilweise ungelöst
8	1,82 g Benzophenon	10^{-2}	0,5	13-14°	350	Abscheidung von Benzpinakon
9	910 mg Benzophenon	$0,5 \cdot 10^{-2}$	0,5	13-14°	485	extrapoliert, gemessen 325 ml in 40 min
10	910 mg Benzophenon + 1,4 g H_2SO_4 konz.	$0,5 \cdot 10^{-2}$	0,5	13°	375	geringe Abscheidung von Benzpinakon
11	910 mg Benzophenon + 300 mg H_2SO_4 konz.	$0,5 \cdot 10^{-2}$	0,5	14°	480	
12	910 mg Benzophenon	$0,5 \cdot 10^{-2}$	0,5	15°	180	Es wurde Luft verwendet an Stelle von O_2
13	1,06 g Benzaldehyd	10^{-2}	0,5	13°	610	theor. hätten z. Autoxyd. d. Benzaldehyds 112 ml O_2 verbr. werden können
14	1,06 g Benzaldehyd	10^{-2}	0,5	15°	140	Es wurde Luft verwendet an Stelle von O_2

L. Über die IR-Spektren der Peroxyde

Wie G.J. MINKOFF (73) in einer ausführlichen Arbeit zeigen konnte, haben nahezu alle Peroxyde eine oder mehrere Banden von mittlerer bis schwacher Intensität im Bereich zwischen 10 und 12 μ. Die Bande bei 11,4 μ wird der O-O-Gruppe im H_2O_2 zugeordnet (11) (47) und findet sich auch im Spektrum von Dialkylperoxyden.

O.D. SHREVE u.a. (110) zeigten am Beispiel des tertiär Butylhydroperoxydes, daß Banden bei 11,8 und 11,3 μ auftraten, die in der Ausgangssubstanz tertiär Butanol noch nicht vorhanden waren.

Die Alkylhydroperoxyde absorbieren in demselben Bereich wie die Alkohole, nämlich von 2,8 μ bis 3,1 μ, da sich auch für die Hydroperoxyde Assoziationsmöglichkeiten bieten:



Eine Bande bei 7,3 μ wird von WHITCOMB, MOORHEAD und SHARP (128) der Knickschwingung der Hydroxylgruppe in den Hydroperoxyden zugeordnet. Diese Bande tritt auch in der Peressigsäure auf und findet sich in Dialkyl- und Diacylperoxyden (48).

Von den von mir dargestellten Hydroxyhydroperoxyden konnte ich IR-Spektren von Butanol-2-hydroperoxyd-2, Pentanol-2-hydroperoxyd-2 und dem Bishydroperoxy-diisopropylidenperoxyd aufnehmen. Alle diese Verbindungen absorbieren in den für die Hydroxylfrequenzen charakteristischen Bereichen bei 2,9 μ und 7,3 μ. Der O-O-Gruppierung zuzuordnende Banden finden sich in allen von mir spektroskopisch untersuchten Peroxyden zwischen 11 und 12 μ.

Die IR-Spektroskopie eignet sich gut dazu, den Zerfall der Alkohol-Hydroperoxyde in Lösung bei Zimmertemperatur zu verfolgen. Wie ich im Falle des Pentanol-2-hydroperoxyd-2 und Bishydroperoxydiisopropylidenperoxyds zeigen konnte, tritt beim Stehenlassen der Substanzen in CCl_4 nach 24 Stunden eine scharfe Carbonylschwingung bei 5,8 μ auf, die auf die Bildung von Keton zurückzuführen ist (vgl. Abb. 10 und 11). Zu einem ähnlichen Ergebnis gelangten auch W. COOPER und W.H.T. DAVISON (27). Sie konnten durch spektroskopische Untersuchung die Bildung von Cyclohexanon aus dimeren Criegee'schen Peroxyden (gelöst in CCl_4, Cyclohexan,

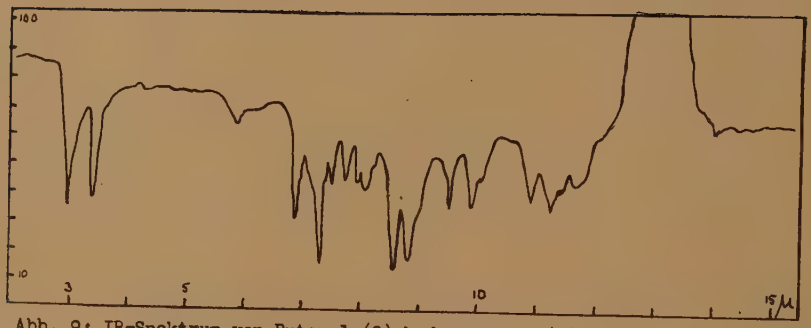


Abb. 9: IR-Spektrum von Butanol-(2)-hydroperoxyd-(2) in CCl_4

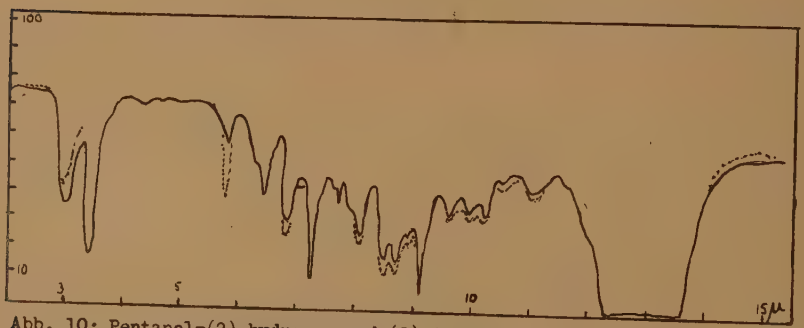


Abb. 10: Pentanol-(2)-hydroperoxyd-(2) in CCl_4;
.....: nach 24 Stunden in CCl_4

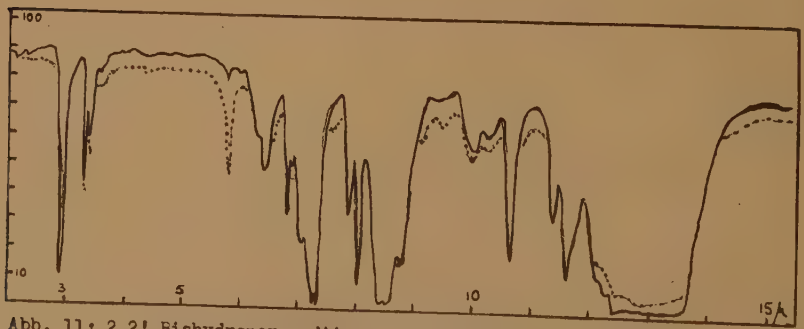


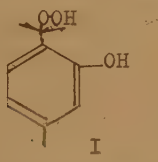
Abb. 11: 2,2' Bishydroperoxydiisopropylidenperoxyd in CCl_4;
.....: nach 24 Stunden in CCl_4

Benzol) feststellen. Die von mir spektroskopisch untersuchten Ätherhydroperoxyde zeigen alle eine Carbonylbande im Bereich von 5,8 µ. Die Ätherhydroperoxyde scheinen also in Lösung leichter zersetzlich zu sein als die Alkylidenhydroxyhydroperoxyde.

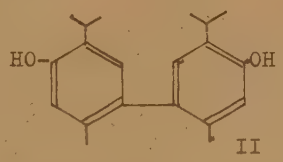
M. Photoxydation von Phenolen

a) Photoxydation von Thymol

Der Grundgedanke dieses Versuches war es, in Analogie zur Hydroperoxyd-Bildung des Cymols, auch an der Isopropylgruppe des Thymols eine Hydroperoxydgruppe einzuführen. Die Hocksche Spaltung mit Schwefelsäure hätte dann Homobrenzkatechin und Aceton liefern sollen.
Obwohl Phenole als Inhibitoren bei Autoxydationsreaktionen bekannt sind, konnte ich bei der mit Benzophenon sensibilisierten Autoxydation des Thymols eine O_2-Aufnahme erreichen. 70 g Thymol nahmen bei 65°C in Gegenwart von 850 mg Benzophenon in 17 Stunden 400 ml O_2 auf. Nach der Hockschen Spaltung konnte ich $1{,}26 \cdot 10^{-3}$ Mol Aceton als 2,4 DNP-Hydrazon nachweisen. Dadurch ist die Annahme berechtigt, daß Thymol bei der durch Benzophenon sensibilisierten Autoxydation ein Hydroperoxyd der Struktur I bildet. Homobrenzkatechin konnte ich nicht mit Sicherheit identifizieren. In einer interessanten Nebenreaktion waren bei der Autoxydation 1,36 g Dehydrodithymol (Hydrat) entstanden (II).



I



II

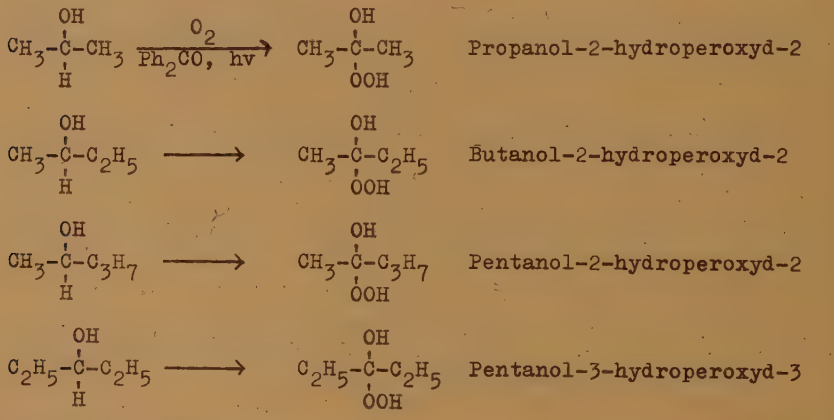
Es ist dies der erste Fall, daß bei einer photochemischen Dehydrierung, an der natürlich auch zerfallende Peroxydradikale beteiligt sind, die Dimerisierung eines Phenols gelang. Hier dürfte sich als neues Gebiet die photochemische Dehydrierung der Phenole zukünftiger Bearbeitung eröffnen. Wie orientierende Versuche zeigten, bildete sich bei der photochemischen

Dehydrierung von Thymol (benzolische Lösung) Guajakol, Salicylsäure und Kresol mit Benzophenon unter N_2 stets Benzpinakon.

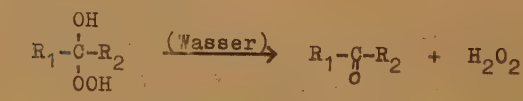
N. Zusammenfassung der Ergebnisse

1) Die durch Benzophenon im Sinne H.L.J. BÄCKSTRÖMs (5)(6) primär dehydrierend photosensibilisierte Autoxydation der sekundären Alkohole führt zu den bisher noch nicht zugänglichen dialkylsubstituierten Hydroxyhydroperoxyden.

Im einfachsten Falle entsteht aus Isopropanol das Propanol-2-hydroperoxyd-2. Dieses und die analog aus Butanol-2, Pentanol-2 und Pentanol-3 dargestellten Alkylidenhydroxyhydroperoxyde wurden isoliert und näher untersucht.



Diese Hydroxyhydroperoxyde spalten in Gegenwart von Wasser in H_2O_2 und Ketone:



Im IR-Spektrum tritt die für Ketone im Bereich von 6 μ zu erwartende Bande erst bei längerem Stehen der Lösungen (CCl_4) als Folge einer Zersetzung auf (vgl. Abb. 10 u. 11).

2) Durch die analog mit Benzophenon sensibilisierte Autoxydation der Äther erhielt ich die bisher unbekannten Ätherhydroperoxy-

de des Di-n-butyläthers, Diisoamyläthers und des Dioxans-(1,4):

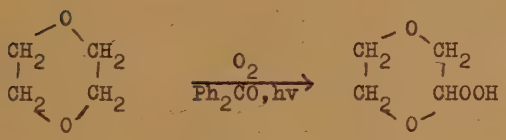
$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-O-C_4H_9 \xrightarrow[Ph_2CO,h\nu]{O_2} CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\underset{OOH}{|}}{CH}-O-C_4H_9$$

Di-n-butyläther-α-hydroperoxyd

$$(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2CH(CH_3)_2 \xrightarrow[Ph_2CO,h\nu]{O_2}$$

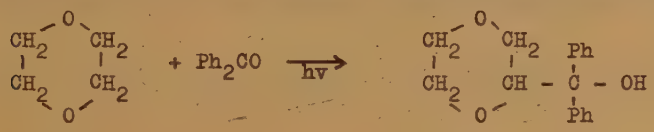
$$(CH_3)_2CH-CH_2-\underset{\underset{OOH}{|}}{CH}-O-(CH_2)_2CH(CH_3)_2$$

Diisoamyläther-α-hydroperoxyd



Dioxanylhydroperoxyd

Die Photoreaktion von Dioxan-(1,4) mit Benzophenon führte zu dem bei 167-168°C schmelzenden Dioxanyldiphenylcarbinol:



Die bekannten Hydroperoxyde des Tetrahydrofurans und Isochromans werden auf dem neuen Wege besonders bequem und in besseren Ausbeuten dargestellt.

3) Die ebenso durch Benzophenon photosensibilisierte Reaktion der Kohlenwasserstoffe RH (z.B. Cyclohexen, p-Cymol) mit O_2 liefert entsprechend die bekannten Hydroperoxyde ROOH. Durch Arbeiten bei Zimmertemperatur können die Hydroperoxyde reiner gewonnen werden.

4) Die photochemische Autoxydation des Glykolacetals in Gegenwart von Benzophenon führte zum Monoacetat des Glykols.

5) Durch photochemische Autoxydation von Thymol in Gegenwart von Benzophenon erhielt ich Dehydrodithymol.

6) Der von H.L.J. BÄCKSTRÖM für die photosensibilisierte Autoxydation von Isopropanol angegebene Chemismus wurde in einigen wesentlichen Punkten vervollständigt und korrigiert.

Experimenteller Teil

Methodik

Alle von mir angeführten Oxydationen wurden mit der im Arbeitskreis von Prof. Dr. G.O. SCHENCK (98)(99) üblichen wassergekühlten Tauchlampenanordnung durchgeführt (Abb. 12). Als Belichtungsgefäße wurden ausschließlich Glasapparaturen verwendet.

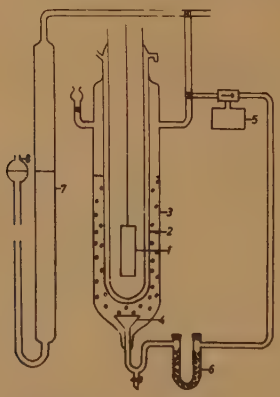
Belichtungen bei höheren Temperaturen (z.B. bei 70°C) ließen sich unter Verwendung eines mit destilliertem Wasser gefüllten Ultrathermostaten ausführen.

Den Sauerstoff entnahm ich ohne weitere Reinigung Sauerstoffbomben. Er wurde vor Eintritt in die Gasfritte in einem Trokkenturm mit $CaCl_2$ getrocknet. Der Sauerstoff wurde mit einer PHYWE-Membranpumpe im Kreislauf umgepumpt. Alle Messungen am Gasometer wurden von Hand ausgeführt.

Apparatur A: Fassungsvermögen ca. 3 l, Schichtdicke 2,5 cm, Quecksilberhochdruckbrenner Osram Hg H 5000,

Apparatur B: Fassungsvermögen 100-200 ml, Schichtdicke 0,5 cm, Quecksilberhochdruckbrenner Osram HQA 500,

Apparatur C: Fassungsvermögen 50-100 ml, Schichtdicke 0,5 cm, Quecksilberhochdruckbrenner Philips HPK 125 W.



1)Quecksilberlampe
2)Kühlmantel
3)Reaktionsgefäß
4)Gasfritte
5)Membranpumpe
6)$CaCl_2$
7)Gasbürette
8)Niveaugefäß

Abb. 12

D Photoxydation sekundärer Alkohole

a) Photoxydation von Isopropanol: Isopropanol, frisch destilliert über 40 cm hohe, mit Raschig-Ringen gefüllte Kolonne, Kp: 82°C, n_D^{20}: 1,3770 (Lit. Kp: 82°C, n_D^{20}: 1,3775).

a)1 Photoxydation von Isopropanol

Apparatur: B Kühlwassertemperatur: 12°C

E: 100 ml (78 g) = 1,31 Mol

E_{sens}: 2 mal 0,75 g Benzophenon = 8,23 . 10^{-3} Mol

O_2-Aufnahme: 3,9 l = 1,74 • 10^{-1} Mol

Zeit: 17,75 Stunden Ø RG: 4 ml/Min.

RG max: 12,6 ml/Min.

Belichtungsprotokoll

Zeit	ΔMin.	ΣMin.	Bürette (ml)	ΔO_2 (ml)	ΣO_2 (ml)	RG (ml/Min.)	Bemerkungen
12.55	0	0	2000	0	0		+750 mg Ph_2CO
13.25	30	30	1620	380	380	12,6	
14.55	90	120	900	720	1100,	8,0	
15.55	60	180	580	320	1420	5,3	
16.55	60	240	320	260	1680	4,3	
17.55	60	300	120	200	1880	3,3	Lsg.gelb aufgef. 2000
19.55	120	420	1640	360	2240	3,0	Unterbrechung
8,45	0	420	2000	0	2240		+750 mg Ph_2CO
10.45	120	540	1500	500	2740	4,16	
18.15	450	990	100	1400	4140	3,1	aufgef. 2000
19.30	75	1065	1800	200	4340	2,67	

Die belichtete Lösung reagierte mit $Pb(OAc)_4$/Eg unter starker O_2-Entwicklung.

a)12 Bestimmung des Peroxydgehaltes der belichteten Lösung

1 ml Lösung mit 1 g NaJ in 10 ml Eg versetzt. Die freigesetzte J_2-Menge sofort mit Na-Thiosulfat titriert. Verbrauch: 28,0 ml $Na_2S_2O_3$ n/10 = 80,5 % d.Th. akt. O_2 bez. auf O_2-Aufnahme.

a)13 Acetonbestimmung

E: 1 ml belichtete Lösung, mit schwefelsaurer 2,4 Dinitrophenylhydrazinlösung (hergestellt nach SHRINER-FUSON (111), im folgenden mit 2,4 DNPH bezeichnet) im Überschuß versetzt und das abgeschiedene 2,4 DNP-Hydrazon abgesaugt und bei 100°C getrocknet. Fp. 124°C (Lit. 126°C).

A: 380 mg = $1,6 \cdot 10^{-3}$ Mol Aceton = 91,6 % d.Th. bez. auf O_2-Aufnahme. Dieser Berechnung liegt die Gleichung zugrunde, daß pro Mol O_2 1 Mol Aceton entsteht.

a)1 Destillation der belichteten Lösung: Die belichtete Lösung destillierte ich bei Zimmertemperatur/12 Torr. Zeit 15 Stunden. Das Destillat kondensierte ich in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle. A: 84 ml farbloses Destillat.

a)14 Bestimmung des aktiven O_2 im Destillat: 2 ml Destillat mit 1 g NaJ in 20 ml Eg versetzt und die freigesetzte Jodmenge sofort mit Na-Thiosulfat titriert.
Verbrauch: 5,6 ml $Na_2S_2O_3$ n/10 = 8,4 % akt. O_2 der belichteten Lösung.

a)15 Aceton-Bestimmung

E: 2 ml Destillat mit einem Überschuß an 2,4 DNPH versetzt.

A: 120 mg = $5,05 \cdot 10^{-4}$ Mol 2,4 DNP-Hydrazon des Acetons, entspr. 13,3 % des in der belichteten Lösung gefundenen Acetons. Fp 125°C.

a)1 Fortsetzung der Destillation: Den bei 12 Torr/Zimmertemperatur erhaltenen Destillationsrückstand destillierte ich bei 10^{-2} Torr/Zimmertemperatur.

Hochvakuumdestillation

Fkt.	ΔMin.	ΣMin.	A (g)	n_D^{20}	% C	% H
1	5	5	3,8	1,3838	(vorwiegend Isopropanol)	
2	5	10	1,5	1,4183	38,64	10,23
3	20	30	2,5	1,4205		
4	60	90	0,6		2,2' Bishydroperoxydiisopropylidenperoxyd	

Rückstand: 3,0 g gelbes peroxydisches Öl.

Ber. f. Isopropanolhydroperoxyd

$C_3H_8O_3$ (92,09) 39,18 8,70

a)16 Bestimmung des aktiven O_2:

E: 67,9 g Fkt. 2 = $7,93 \cdot 10^{-4}$ Mol mit 1 g NaJ und 20 ml Eg versetzt. Das ausgeschiedene J_2 sofort mit n/10 Na-Thiosulfat titriert.

Verbrauch: 13,9 ml, entspr. 94,3 % d.Th. bez. auf Isopropanolhydroperoxyd.

a)17 Spaltungsreaktion mit 2,4 DNPH

E: 57,9 mg = $6,29 \cdot 10^{-4}$ Mol Fkt. 2 mit 2,4 DNPH versetzt.

A: 80 mg = $3,36 \cdot 10^{-4}$ Mol 2,4 DNP-Hydrazon des Acetons, Fp 125°C = 53,5 % d.Th. bez. Isopropanolhydroperoxyd.

a)18 Bishydroperoxydiisopropylidenperoxyd

Die Fkt. 4 der Hochvakuumdestillation schied sich in der vorgeschalteten Kühlfalle kristallin ab, Fp 37°C. Die Substanz identifizierte ich durch die Reaktionen a) 181 bis a) 186 als das Bishydroperoxydiisopropylidenperoxyd (Lit. (33) Fp. 34 - 35°C).

a)181 Molgewicht:

Kryoskopisch in Benzol. Einwaage 37,5 mg in 10 ml Benzol. $\Delta t = 0,122°C$. Molgewicht 177. Berechnet für $C_6H_{14}O_6$: 182,17.

a)182 CH-Analyse: Ber.: C 39,56 % H 7,75 %
Gef.: C 39,80 % H 7,80 %

a)183 Bestimmung des akt. O_2-

E: 50,2 mg Peroxyd = $2{,}76 \cdot 10^{-4}$ Mol mit 1 g NaJ in 30 ml Eg versetzt. Nach 2 Minuten titriert.
Titration: 16,8 ml $Na_2S_2O_3$ $\frac{n}{10}$

Blindwert: 0,5 ml
16,3 ml, entspr. 98,9 % akt. O_2.

a)184 Mikrohydrierung:

E: 10,4 mg Peroxyd = $5{,}7 \cdot 10^{-5}$ Mol, in Eg mit $Pd/BaSO_4$-Katalysator bei 25°C hydriert. Luftdruck 751,8 Torr, Außentemperatur (Bürette) 16°C.

Zeit in sek.	ml. H_2
0	0
15	2,57
30	3,82
45	3,93
345	3,96

V_0 = 3,70 ml. Theoretischer Verbrauch 3,84 ml, aufgenommene H_2-Menge: 96,5 % d.Th.

a)185 Trimerisierung des Peroxyds mit Aceton:

E: 107,6 mg Peroxyd = $5{,}9 \cdot 10^{-4}$ Mol wurden mit 50 mg Aceton (= $8{,}6 \cdot 10^{-4}$ Mol) versetzt. Nachdem sich die Kristalle gelöst hatten, wurden zu dieser Lösung einige Tropfen Äther gegeben, in denen eine Spur konz. H_2SO_4 gelöst war. Die Lösung bildete sofort 2 Phasen und beim Verdunsten schied sich bereits nach wenigen Minuten trimeres Acetonperoxyd aus. Fp 98°C.
Ausbeute: 122,2 mg = $5{,}46 \cdot 10^{-4}$ Mol, entspr. 93 % d.Th., bez. auf eingesetztes Peroxyd.

CH-Analyse: $C_9H_{18}O_6$ (222,23) Ber.: C 48,64 % H 8,16 %
Gef.: C 48,50 % H 8,10 %

a)186 Spaltungsreaktion mit 2,4 DNPH

E: 22 mg Peroxyd = $1{,}21 \cdot 10^{-4}$ Mol, gelöst in einigen Tropfen Methanol und mit 2,4-DNPH versetzt. Das 2,4-DNP-Hydrazon des Acetons schied sich sofort aus. Fp 125-126° (Lit. 126°). Ausbeute: 40 mg = $1{,}68 \cdot 10^{-4}$ Mol, entspr. 69,6 % d.Th., bez. auf Peroxyd.

a)2 Abschätzung der Quantenausbeute der Autoxydation des Isopropanols

Eine 100 %ige Absorption des Benzophenons wurde experimentell ermittelt (vgl. Tabelle Sensibilisator-Versuche, Nr. 9). Eingestrahlte Quanten pro Stunde: 0,0395 Mol (für 366 nm). Die Lampendaten entsprechen den Angaben von G.O. SCHENCK (98). Anzahl umgesetzter Mol (O_2-Aufnahme): 0,0216. Daraus errechnet sich die Quantenausbeute $= \frac{0,0216}{0,0395} = 0,55$.

a)3 Belichtung von Isopropanol mit Azodicarbonester:

2,44 g Azodicarbonsäurediäthylester wurden in 50 ml Isopropanol gelöst und in Gegenwart von O_2 mit HPK 125 W bei 14°C Kühlwassertemperatur belichtet. Innerhalb von 6 1/2 Stunden wurde kein O_2 aufgenommen. Die Lösung wurde nicht entfärbt.

b) Photoxydation von Butanol-2: Butanol-2 (Merck) frisch destilliert, Kp 99-100°C, n_D^{20}: 1,3970 (Lit. Kp 99,5)

b)1 Photoxydation von Butanol-2

Apparatur: B Kühlwassertemperatur: 12°C

E: 148 g sec. Butanol = 2 Mol

E_{sens}: 3 mal 364 mg Benzophenon = $6 \cdot 10^{-3}$ Mol

O_2-Aufnahme: 4,5 l = $2,01 \cdot 10^{-1}$ Mol

Zeit: 38 Stunden Ø RG: 1,18 ml/Min.

RG max: 3,8 ml/Min.

Belichtungsprotokoll

Zeit	Δ Min.	Σ Min.	Bürette	ΔO_2 (ml)	ΣO_2 (ml)	RG (ml/Min.)	Bemerkungen
11.55	0	0	2000	0	0		+364 mg Ph_2CO
13.25	90	90	1660	340	340	3,8	
15.25	120	210	1260	400	740	3,3	
17.10	105	315	980	280	1020	2,7	+364 mg Ph_2CO
19.05	115	430	540	440	1460	3,6	Unterbrechung
9.15	0	430	2000	0	1460		aufgef. 2000
11.15	120	550	1640	360	1820	3,0	
14.15	180	730	1180	460	2280	2,6	+364 mg Ph_2CO
15.45	90	820	880	300	2580	3,3	
19.30	225	1045	300	580	3160	2,6	Unterbrechung
9.10	0	1045	2000	0	3160		aufgef. 2000
15.10	360	1405	1280	720	3880	2,0	Lsg.gelblich
18.10	180	1585	960	320	4200	1,8	Unterbrechung
13.00	0	1585	2000	0	4200		aufgef. 2000
19.30	390	1975	1530	470	4670	1,2	Unterbrechung
9.00	0	1975	1530	0	4670		
14.00	300	2275	1220	310	4980	1,0	

Aufarbeitung durch Hochvakuumdestillation

Fkt.	Bad-Temp. °C	Kp °C	p(Torr)	A (g)	n_D^{20}	% C	% H
1	40	20-30	0,6-0,8	123			
2	50-90	60	0,8	2,5			
3	90-100	59-60	0,8	2,5	1,4410	46,43	8,82
Butanol-2-hydroperoxyd-2: $C_4H_{10}O_3$ (106,12)						45,27	9,50

MG kryoskopisch in Eg: 118,5 d_4^{20}: 1,1003

A: 5,0 g = 4,7 · 10^{-2} Mol = 23,7 % d.Th., bez. auf O_2-Aufnahme. Rückstand der Destillation: 2,5 g gelbes Öl.

b)11 Bestimmung des aktiven O_2-

E: 153,4 mg = 1,44 · 10^{-3} Mol Butanol-2-hydroperoxyd-2 und 1 g KJ in 20 ml Eg 10 Stunden in verschlossenem Erlenmeyer stehengelassen.

Titration: 31,7 ml n/10 Thiosulfatlösung
Blindwert: 3,4 ml
28,3 ml entspr. 98 % d.Th. bez.auf Butanol-2-hydroperoxyd-2.

b)12 Katalytische Hydrierung des Butanol-2-hydroperoxyd-2

E: 1,0092 g Hydroperoxyd, gelöst in 40 ml Methanol p.a. und bei 16 °C mit $Pd/BaSO_4$-Katalysator hydriert. Luftdruck 753,7 Torr. Aufgenommene H_2-Menge 235 ml, reduziert auf Normalbedingungen: 216 ml H_2.

Verlauf der Hydrierung:

Zeit in min.	ml H_2
0	0
1	70
7	220
12	230
82	235

A: Die aufgenommene H_2-Menge entspricht einem Peroxydgehalt von 102 % d.Th.

b)13 Bestimmung des Ketongehaltes in der hydrierten Lösung

5 ml Hydrierflüssigkeit mit 2,4 DNPH im Überschuß versetzt. Nach 5 Minuten das ausgeschiedene Hydrazon abgesaugt und bei 100 °C getrocknet. Fp 113 °C, Misch-Fp mit 2,4 DNP-Hydrazon des Methyläthylketons 113 °C. Ausbeute 295 mg entspr. 98 % d.Th.

b)14 Reaktion des Butanol-2-hydroperoxyd-2 mit 2,4 DNPH

E: 120 mg = 1,13 · 10^{-3} Mol Hydroperoxyd mit 2,4 DNPH versetzt. Sofortige Hydrazonbildung, Fp 112°C, Misch-Fp mit 2,4 DNP-Hydrazon des Methyläthylketons 112 °C.

A: 200 mg = 7,94 · 10^{-4} Mol, entspr. 60 % d.Th., bez.

auf eingesetztes Hydroperoxyd.

c) Photoxydation von Pentanol-2: Pentanol-2 (Schuchardt) frisch destilliert, Kp 118,5 - 119,5 °C, n_D^{20}: 1,4076 (Lit. Kp 119°C)

c)1 Photoxydation von Pentanol-2

Apparatur: C Kühlwassertemperatur: 12-13°C
E: 40 g (50 ml) Pentanol-2 = $4,5 \cdot 10^{-1}$ Mol
E_{sens}: 487,5 mg Benzophenon = $2,68 \cdot 10^{-3}$ Mol
O_2-Aufnahme: 1,7 l = $7,6 \cdot 10^{-2}$ Mol
Zeit: 31 Stunden Ø RG: 0,96 ml/Min.
RG max: 1,67 ml/Min.

Belichtungsprotokoll

Zeit	ΔMin.	ΣMin.	Bürette (ml)	ΔO_2 (ml)	ΣO_2 (ml)	RG (ml/Min)	Bemerkungen
11.20	0	0	2000	0	0		
11.40	20	20	2000	0	0	0	+45,5mg Ph_2CO
15.20	220	240	1740	260	260	1,18	+92 mg Ph_2CO
19.35	255	495	1340	400	660	1,57	Unterbrechung
9.55	0	495	2000	0	660		
10.30	85	580	1960	40	700	0,47	+92 mg Ph_2CO
15,35	305	885	1600	400	1100	1,3	+92 mg Ph_2CO
18.00	145	1030	1440	160	1260	1,1	Unterbrechung
8.15	0	1030	2000	0	1260		+92 mg Ph_2CO
18.00	785	1815	1460	540	1800	0,69	Unterbrechung
9.05	0	1815	2000	0	1800		
9.40	35	1850	1980	20	1820	0,57	+92 mg Ph_2CO
13.00	200	2050	1830	150	1970	0,75	Lösung gelb

Aufarbeitung durch Hochvakuumdestillation:

Fkt.	Bad-Temp. °C	Kp °C	p (Torr)	A (g)	n_D^{20}	% C	% H
1	25	18-20	10^{-2}	(kondensiert in Kühlfalle)			
2	70-88	26-29	0,1	1,5	1,4402	51,25	9,89

Ber. für Pentanol-2-hydroperoxyd-2, $C_5H_{12}O_3$ (120,15)

C 49,98 % H 10,07 %

Molekulargewicht kryoskopisch in Benzol: 117.
A: $1{,}25 \cdot 10^{-2}$ Mol = 16,5 % d.Th., bez. auf O_2-Aufnahme.

c)11 Bestimmung des aktiven O_2

E: 109,5 mg Fkt. 2 = $9{,}1 \cdot 10^{-4}$ Mol mit 1,5 g NaJ in 25 ml Eg versetzt.
Titration: 19,3 ml n/10 Thiosulfatlösung
Blindwert: 1,3 ml
18,0 ml = 98,9 % d.Th., bez. auf Pentanol-2-hydroperoxyd-2.

c)12 Spaltungsreaktion mit 2,4 DNPH

E: 39,4 mg Fkt. 2 = $3{,}28 \cdot 10^{-4}$ Mol mit 2,4 DNPH versetzt. Sofortige Ausscheidung von 2,4 DNP-Hydrazon des Methylpropylketons Fp: 140°C (Lit. 144°C).

A: 65 mg = $2{,}18 \cdot 10^{-4}$ Mol, entspr. 66 % d.Th.

d) Photoxydation von Pentanol-3: Pentanol-3, Kp 115-116°C, n_D^{20}: 1,4110 (Lit. $n_D^{14,7}$: 1,4124)

d)1 Photoxydation von Pentanol-3

Apparatur: C Kühlwassertemperatur: 12°C

E: 50 ml Pentanol-3 = 41,5 g = $4{,}72 \cdot 10^{-1}$ Mol

E_{sens}: 0,824 g Benzophenon = $4{,}5 \cdot 10^{-3}$ Mol

O_2-Aufnahme: 2,25 l = 0,1 Mol.

Zeit: 57 Stunden Ø RG: 0,98 ml/Min.
RG max: 3,3 ml/min.

Belichtungsprotokoll

Zeit	ΔMin.	ΣMin.	Bürette ml	ΔO_2 (ml)	ΣO_2 (ml)	RG (ml/Min)	Bemerkungen
10.30	0	0	2000	0	0		+92 mg Ph_2CO
11.30	60	60	1800	200	200	3,3	
15.15	225	285	1580	220	420	0,98	" "
19.15	240	525	1270	310	730	1,29	Unterbrechung
9.55	0	525	2000	0	730		+92 mg Ph_2CO
16.35	400	925	1570	430	1160	1,08	" "
10.35	240	1165	1400	170	1330	0,71	aufgefüllt 2000
19.55	590	1655	1520	480	1810	0,81	Unterbrechung
10.30	0	1655	2000	0	1810		+92 mg Ph_2CO
18.20	460	1310	1720	280	2090	0,68	Unterbrechung
12.00	0	1310	2000	0	2090		+92 mg Ph_2CO
19.20	430	1740	1700	300	2390	0,7	Unterbrechung
11.15	0	1740	2000	0	2390		
15.50	275	2015	1920	80	2470	0,29	
9.05	0	2015	2000	0	2470		+180mg Ph_2CO
18.05	540	2555	1980	20	2490	0,037	

Die belichtete Lösung war gelb gefärbt und reagierte heftig mit $Pb(OAc)_4$/Eg unter O_2-Entwicklung.

Aufarbeitung durch Hochvakuumdestillation

Fkt.	Bad-Temp. ^oC	Kp ^oC	p(Torr)	A (g)	% C	% H
1	30	25	10^{-2}	(kondensiert in Kühlfalle)		
2	60-75	33	10^{-1}	wenige Tropfen	52,33	9,61
3	60-75	33	10^{-1}	2,18	50,38	10,69

Die Fkt. 3 kondensierte in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle.

Ber. für Pentanol-3-hydroperoxyd-3:

$C_5H_{12}O_3$ (120,15) 49,98 10,07

Molekulargewicht kryoskopisch in Eg: 68,5.

A: $1,81 \cdot 10^{-2}$ Mol = 18,1 % d.Th., bez. auf O_2-Aufnahme.

d)11 Bestimmung des aktiven O_2-

E: 116 mg = $9{,}66 \cdot 10^{-4}$ Mol Fkt. 3 mit 1 g NaJ und 10 ml Eg versetzt. Titration: 14,0 ml n/10 Thiosulfatlösung, entspr. 72,5 % d.Th. akt. O_2 bez. auf Pentanol-3-hydroperoxyd-3.

d)12 Spaltungsreaktion mit 2,4 DNPH

E: 83 mg = $6{,}91 \cdot 10^{-4}$ Mol Fkt. 3 mit 2,4 DNPH versetzt. Sofortige Hydrazon-Bildung. Fp: 154°C.
A: 120 mg = $4{,}25 \cdot 10^{-4}$ Mol, entspr. 58 % d.Th., bez. auf Pentanol-3-hydroperoxyd-3.

E Photoxydation von Kohlenwasserstoffen

a) Photoxydation von p-Cymol: p-Cymol (Merck) frisch destilliert Kp: 176°C, n_D^{20}: 1,4899 (Lit. Kp: 177,3, $n_D^{13,5}$: 1,4926).

a)1 Photoxydation von p-Cymol

Apparatur: B Kühlwassertemperatur: 14°C
E: 100 ml (86 g) p-Cymol = $6{,}4 \cdot 10^{-1}$ Mol
E_{sens}: 2 mal 1 g Benzophenon = $1{,}10 \cdot 10^{-2}$ Mol
O_2-Aufnahme: 2920 ml = $1{,}3 \cdot 10^{-1}$ Mol
Zeit: 28 Std. Ø RG: 2,14 ml/Min.
RG max: 3,24 ml/Min.

Belichtungsprotokoll

Zeit	ΔMin.	ΣMin.	Bürette (ml)	ΔO_2 (ml)	ΣO_2 (ml)	RG (ml/Min)	Bemerkungen
14.25	0	0	2000	0	0	0	+ 1,0 g Ph_2CO
15.25	60	60	1800	200	200	3,24	
16.25	60	120	1600	200	400	3,24	
19.45	200	320	1100	500	900	2,5	Unterbrechung
10.10	0	320	2000	0	900	0	Lösung wird langs.gelbl.
11.10	60	380	1900	100	1000	1,66	
19.35	505	885	960	940	1940	2,15	Unterbrechung
10.10	0	885	2000	0	1940	0	+ 1,0 g Ph_2CO
19.30	560	1445	960	1040	2980	2,36	Unterbrechung
9.25	0	1445	2000	0	2980	0	
12.25	180	1620	1740	260	3240	1,44	Licht aus
13,25	60	1680	1740	0	3240	0	

Die bei der Belichtung gelb gewordene, leicht trübe (Wasser) Lösung reagierte mit $Pb(OAc)_4$/HAc unter schwacher O_2-Entwicklung (nachgewiesen durch glimmenden Span).

Die belichtete Lösung lagerte ich 13 Tage bei -30°C. Am Boden des Kolbens hatten sich einige Kristalle abgeschieden, die sich beim Erwärmen auf Zimmertemperatur lösten (Wasser).

Aufarbeitung durch Hochvakuumdestillation:

Fkt.	Bad-Temp. °C	Kp °C	p(Torr)	n_D^{20}	A (g)	% C	% H
1	40	26	10^{-3}		68		
2	75-80	51-56	$5 \cdot 10^{-2}$	1,5198	1,75	78,04	8,81
3	80-95	56	"	1,5215	4,5	76,46	8,79
4	100	56-60	"	1,5255	1,6	73,5	8,24
Rückstand (gelbes Öl)							
p-Cymolhydroperoxyd-8			$C_{10}H_{14}O_2$ (166,21)		ber.	72,26	8,49

(Lit. (109) Kp_1 88 - 91°C, n_D^{20}: 1,5207)

Die CH-Analysen der Fraktionen 2 und 3 deuten auf hohen Gehalt an Cuminaldehyd: ($C_{10}H_{12}O$ 148,20)

ber.: C 81,04 % H 8,16 %)

Aus dem Rückstand der HV-Destillation kristallisierten nach 20 Min. 2,56 g Cuminsäure ($1,6 \cdot 10^{-2}$ Mol). Umkristallisiert aus heißem Wasser Fp: 116 - 117°C. (Lit. 116-117°C).

Cuminsäure $C_{10}H_{12}O_2$ (164,20) ber.: C 73,14 % H 7,37 %
gef.: C 73,27 % H 6,60 %.

b) Photoxydation von Cyclohexen: Cyclohexen (dargestellt aus Cyclohexanol durch Dehydratisierung mit Schwefelsäure, Vorschrift Org. Synth.) Kp: 82°C, n_D^{20}: 1,4468 (Lit. Kp: 82,7°C).

b)1 Photoxydation von Cyclohexen

Apparatur: A Kühlwassertemperatur: 48°C
E: 2060 g Cyclohexen = 25,1 Mol
E_{sens}: 12 g Benzophenon = $6,6 \cdot 10^{-2}$ Mol

O_2-Aufnahme: 377 000 ml = 16,7 Mol
Zeit: 39 Stunden Ø RG: 160 ml/Min.
RG max: 265 ml/Min.
Dichte der belichteten Lösung: d_4^{20}: 0,9604

Aufarbeitung: Die belichtete Lösung tropfte ich in eine wässrige Na-Sulfitlösung (Sulfitgehalt 85 %) ein, um damit das gebildete Cyclohexenylhydroperoxyd zu reduzieren. Tropfgeschwindigkeit 300-500 ml/Std. Während der Reduktion gute Durchmischung mit einem Vibro-Mischer. Die Temperatur in der Lösung stieg auf 50-60°C. Den Endpunkt der Reduktion erkannte ich daran, daß aus KJ (in verdünnter Essigsäure) kein Jod mehr ausgeschieden wurde. Die organische Phase trennte ich ab, die wässrige Phase schüttelte ich mit Petroläther aus und trocknete die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat. Das Cyclohexenol destillierte ich im Wasserstrahlvakuum, Kp_{18} 76-80 C, n_D^{20}: 1,4867.

A: 604 g = 6 Mol = 37,5 % d.Th. bez. auf O_2-Aufnahme.

b)2 Photoxydation von Cyclohexen

Apparatur: A Kühlwassertemperatur: in den ersten 10 Stunden 60°C, dann 48°C.
E: 1560 g Cyclohexen = 19 Mol
E_{sens}: ----
O_2-Aufnahme: 224 000 ml = 10 Mol
Zeit: 48 Stunden Ø RG: 78 ml/Min.
RG max: 125 ml/Min.
Dichte der bel. Lösung: 0,9339.

A: 312 g Cyclohexenol = 4,2 Mol = 42,2 % d.Th., bez. auf O_2-Aufnahme. (Aufarbeitung wie unter d) 1)

c) Photoxydation von α-Terpinen: α-Terpinen (Knoll AG) Gehalt nach Askaridoltest 70 %.

c)1 Photoxydation von α-Terpinen

Apparatur: B Kühlwassertemperatur: 16°C
E: 100 ml (83,8 g) = $6,15 \cdot 10^{-1}$ Mol

E_{sens}: 0,364 g Benzophenon = $2 \cdot 10^{-3}$ Mol

O_2-Aufnahme: 4600 ml = $2{,}05 \cdot 10^{-1}$ Mol

Zeit: 305 Minuten. Ø RG: 15,2 ml/Min.

RG max: 37 ml/Min.

Belichtungsprotokoll

Zeit	ΔMin.	ΣMin.	Bürette (ml)	ΔO_2 (ml)	ΣO_2 (ml)	RG (ml/Min)	Bemerkungen
10.55	0	0	2000	0	0		+364 mg Ph_2CO
11.15	20	20	1360	640	640	32	
11.30	15	35	800	560	1200	37	Keine O_2-Entwicklung mit $Pb(OAc)_4$/HAc
11.45	15	50	260	540	1740	36	Licht aus
12.00	15	65	140	120	1860	8	Unterbrechung
13.40	0	65	2000	0	1860		Forts.m.Licht
13.55	15	80	1660	340	2200	23	
14.10	15	95	1400	260	2460	16	Lösg.gelbl.
14.25	15	110	1100	300	2760	20	
14.55	30	140	460	640	3400	21	
15.05	10	150	360	100	3500	10	aufgef. 2000
17.05	120	270	520	1480	4980	12,3	Licht aus
17.40	35	305	400	120	5100	3,4	

Die belichtete Lösung reagierte mit NaJ/Eg unter Jodausscheidung. Aufarbeitung durch Hochvakuumdestillation.

Hochvakuumdestillation

Fkt.	Bad-Temp. °C	Kp °C	p (Torr)	A (g)	n_D^{20}	% C	% H
1	35-100	21-76	10^{-2}	59	(kondensiert in Kühlfalle)		
2	100	76	"	4	1,4885	71,06	9,76
Rückstand hellgelbes peroxyd.Harz 17							
		NaJ/Eg					
$C_{10}H_{16}O_2$ (186,23)			ber.:			71,39	9,59

Die Fkt. 2 reagiert peroxydisch bei Zimmertemperatur (NaJ/Eg), mit $Pb(OAc)_4$/Eg beim Erhitzen unter schwacher O_2-Entwicklung (glimmender Span).

d) Photoxydation von Inden: Inden (Merck) destilliert bei 12 Torr, Kp 69-72°C. Redestillation unter Normaldruck, Kp 181-181,5°C, n_D^{20}: 1,5753 (Lit. Kp: 181,2°C, $n_D^{18,5}$: 1,5773).

d)1 Photoxydation von Inden

Apparatur: B Kühlwassertemperatur: 16°C

E: 100 ml (100 g) Inden = $8,6 \cdot 10^{-1}$ Mol

E_{sens}: 364 mg Benzophenon: $2 \cdot 10^{-3}$ Mol

O_2-Aufnahme: 3900 ml = $1,74 \cdot 10^{-1}$ Mol

Zeit: 9,5 Stunden Ø RG: 7,6 ml/Min.

RG max: 12,9 ml/Min.

Belichtungsprotokoll

Zeit	ΔMin.	ΣMin.	Bürette (ml)	ΔO_2 (ml)	ΣO_2 (ml)	RG (ml/Min.	Bemerkungen
11.15	0	0	2000	0	0		+364 mg Ph_2CO
12.00	45	45	1420	580	580	12,9	
13.00	60	105	720	700	1280	11,6	
14.00	60	165	180	540	1820	9	
14.00	0	165	2000	0	1820		
15.00	60	225	1260	740	2560	12,3	
16.07	67	392	600	660	3220	9,9	
17.00	60	452	200	400	3620	6,65	aufgef. 2000
18.00	60	512	1600	400	4020	6,65	
19.00	60	572	1280	320	4340	5,34	Lsg.schwach trübe

Mit $Pb(OAc)_4$/Eg reagierte die belichtete Lösung nicht unter O_2-Entwicklung. Reaktion mit NaJ unter Jodausscheidung.

Aufarbeitung durch Hochvakuumdestillation:

Fkt.	Öl-Bad °C	Kp °C	p (Torr)	
1	35	24	10^{-2}	kondensiert in Kühlfalle (-80°C)
2	110-130	39	"	wenige Tropfen
3	160	90-92	10^{-1}	" "

Rückstand: viel zähes braunes Harz.

d)2 Photoxydation von Inden

Apparatur: B Kühlwassertemperatur: 16°C
E: 100 ml Inden (100 g) = $8,6 \cdot 10^{-1}$ Mol
E_{sens}: ----
O_2-Aufnahme: 3990 ml = $1,78 \cdot 10^{-1}$ Mol
Zeit: 6,75 Stunden Ø RG : 10,3 ml/Min.
RG max.: 16,4 ml/Min.

Belichtungsprotokoll

Zeit	ΔMin.	ΣMin.	Bürette (ml)	ΔO_2 (ml)	ΣO_2 (ml)	RG (ml/Min)	Bemerkungen
9.35	0	0	2000	0	0		ohne Licht
9.55	20	20	2000	0	0	0	Bel.-Beginn
10.55	60	80	900	1100	1100	6,9	
11.45	50	130	80	820	1920	16,5	aufgef.2000
14,45	180	310	320	1680	3600	9,35	aufgef.2000
16.45	120	430	1160	840	4440	7,0	Trübg.d. Lösung

Die belichtete Lösung arbeitete ich nicht auf.

F) Photoxydation von Äthern

a) Photoxydation von Tetrahydrofuran (THF): Tetrahydrofuran (BASF) über Natrium destilliert. Kp: 66°C (Lit. Kp:66°C)

Bei 12°C keine O_2-Aufnahme bei Belichtung ohne Sensibilisator.

a)1 Photoxydation von Tetrahydrofuran

Apparatur: B Kühlwassertemperatur: 12°C
E: 100 ml (88 g) = 1,14 Mol
E_{sens}: 1 g Benzophenon = $5,45 \cdot 10^{-3}$ Mol
+ 0,5 g " = $2,71 \cdot 10^{-3}$ Mol
$8,16 \cdot 10^{-3}$ Mol
O_2-Aufnahme: 13 380 ml = $6,2 \cdot 10^{-1}$ Mol
Zeit: 28,5 Std. Ø RG: 10 ml/Min.
RG max.: 40 ml/Min.

Belichtungsprotokoll

Zeit	ΔMin.	ΣMin.	Bürette (ml)	ΔO_2 (ml)	ΣO_2 (ml)	RG (ml/Min)	Bemerkungen
17.40	0	0	2000	0	0	0	+1,0 g Ph_2CO
17.50	10	10	1660	340	340	24	
18.20	30	40	520	1140	1480	38	
18.35	15	55	0	520	2000	34,6	aufgef.2000
18.40	5	60	1800	200	2200	40	
18.50	10	70	1440	360	2560	36	
19.05	15	85	940	500	3060	33,4	
19.30	25	110	0	940	4000	37,6	Unterbrechung
8.40	0	110	2000	0	4000	0	
9.40	60	170	720	1280	5280	21,4	
10.20	40	210	140	580	5860	14,5	aufgef.2000
12.05	105	315	800	1200	7060	11,4	aufgef.2000
13.05	60	375	1360	640	7700	10,7	
15.05	120	595	340	1020	8720	8,5	
15.45	40	635	80	260	8980	6,5	aufgef.2000
19.30	225	860	860	1140	10120	5,1	Unterbrechung
8.35	0	860	2000	0	10120	0	+0,5 g Ph_2CO
9.35	60	920	1560	440	10560	7,35	
12.35	180	1100	0	1560	12120	8,66	aufgef.2000
13.00	25	1125	1840	160	12280	6,4	Unterbrechung
8.30	0	1125	2000	0	12280	0	
10.30	120	1345	1320	680	12960	5,66	
12.10	100	1445	840	480	13490	4,8	aufgef.2000
20.00	470	1915	560	1440	14880	3,06	

Die Lösung war während der Belichtung gelb geworden.

Aufarbeitung:

Unverbrauchtes THF 2 Stunden bei 2 Torr und 1 Stunde bei 0,1 Torr in eine vorgelegte Falle abgesaugt, die mit CO_2-Aceton auf -80° gekühlt war. Falleninhalt, pH 1-2, (Ameisensäure), riecht stechend.

Hochvakuumdestillation

Fkt.	Bad-Temp. °C	Kp °C	p (Torr)	n_D^{20}	A(g)	% C	% H
1	40-45	27-33	0,1	1,4350	2,6	45,58	7,24
2	45-50	33-36,5	0,1	1,4360	5,5	46,29	7,22
3	50-55	36,5-38	0,1	1,4365	6,2	46,88	7,32
4	55-60	38-40	0,1	1,4390	6,56	46,49	7,40
5	60-70	40-45	0,1	1,4455	1,8	46,90	7,43
6	70-75	45-47	0,1	1,4490	2,9	46,80	7,15
7	75-90	47-59	0,1	1,4490	1,0	46,28	6,96
8	90-100	63-65	0,1	1,4460	2,0	47,02	6,63
Rückstand: gelbes Öl					10		
Ber. für Tetrahydrofuranhydroperoxyd, $C_4H_8O_3$ (104,10)						46,15	7,75

Molekulargewicht kryoskopisch in Eg: 105.
A: 28,56 g Tetrahydrofuranhydroperoxyd = 2,74 · 10^{-1} Mol = 46 % d.Th., bezogen auf O_2-Aufnahme.
Der Rückstand der HV-Destillation reagiert mit NaJ/Eg unter Jodausscheidung.

a)11 Reaktion des Tetrahydrofuranhydroperoxyds mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin

Die Fraktionen 1 - 8 der HV-Destillation reagierten bei Zimmertemperatur mit 2,4-DNPH unter Bildung von Hydrazonen, die in gelben Nadeln kristallisierten.

Subst. aus Versuch a)1

Fkt.	E(g)	Mol·10^{-3}	A (g)	Mol·10^{-4}	% d.Th.	% N	Fp °C
4	0,35	3,35	0,08	2,99	8,9	19,71	130
6	0,30	2,89	0,12	4,36	15,1	20,3	130
7	0,18	1,73	0,08	2,99	17,2	19,63	130

2,4-Dinitrophenylhydrazon des γ-Oxybutyraldehyds
$C_{10}H_{12}N_4O_5$ (268) ber.: 20,85

a)12 Reaktion des Tetrahydrofuranhydroperoxyds mit Schwefelsäure

Bei Zusatz von conc. Schwefelsäure zu Tetrahydrofuranhydroperoxyd trat heftiges Aufschäumen unter sofortiger

Braunfärbung ein. Das freiwerdende Gas verbrannte mit blauer Flamme.

3,1 g Tetrahydrofuranhydroperoxyd = $2{,}98 \cdot 10^{-2}$ Mol erhitzte ich unter Zusatz von 4 ml Äthanol und 1 ml 2 n H_2SO_4 eine Stunde unter Rückfluß und destillierte anschließend. Bei 48 - 55°C gingen 1,5 g = $2{,}05 \cdot 10^{-2}$ Mol (ber. als Ameisensäureäthylester) einer angenehm nach Arrak riechenden Flüssigkeit über. n_D^{20}: 1,3600 (Lit. n_D^{20}: 1,3580, Kp: 54,1°).

a)13 Reaktion des THFH mit Schwefelsäure

Zwei Fraktionen der THFH-Hochvakuumdestillation wurden mit H_2SO_4/H_2O (1 : 2) zwei Stunden am Rückfluß gekocht. Bei der anschließenden Destillation erhielt ich ein saures wässriges Destillat. Die mit NaOH titrierte Säure berechnete ich als Ameisensäure.

Fkt.	E	% HCOOH	% d.Th.
4	12,12 mg	22,2	48
5	13,37 mg	30,3	68,5

a)14 Nachweis von Ameisensäure mit Chromotropsäure

1 ml des stark sauren Kühlfalleninhalts mit Magnesiumspänen und etwa 5 ml Wasser versetzt. Nachdem keine Gasentwicklung mehr auftrat, abfiltriert. Zugabe von Chromotropsäure ergab rotviolette Färbung. Mit Hilfe dieses Tests konnte ich nachweisen, daß sich auch bei mehrtägigem Stehenlassen des Tetrahydrofuranhydroperoxyds bei Zimmertemperatur Ameisensäure bildet.

a)2 Photoxydation von Tetrahydrofuran

Apparatur: B Kühlwassertemperatur: 12°C
E: 100 ml (88 g) = 1,14 Mol
E_{sens}: 3 mal 1 g Benzophenon = $1{,}6 \cdot 10^{-2}$ Mol
O_2-Aufnahme: 16060 ml = $7{,}2 \cdot 10^{-1}$ Mol
Zeit: 35 Stunden Ø RG: 7,65 ml/Min.
Aufarbeitung wie a)1

Hochvakuumdestillation

Fkt.	Bad-Temp. °C	Kp °C	p(Torr)	n_D^{20}	A(g)	% C	% H
1	35-38	24-29	10^{-2}	1,4328	1,0	47,20	7,25
2	38-40	29-30,5	"	1,4330	4,4	47,09	7,31
3	40	30,5	"	1,4322	8,1	47,24	7,20
4	40-45	30,5	"	1,4310	5,2	47,11	7,42
5	45-50	30,5-34	"	1,4332	2,96	47,23	7,37
6	50-65	34-42	"	1,4406	3,66	46,49	7,38
7	65-70	42-47	"	1,4456	3,5	46,53	7,15
8	70-75	47	"		4,1	36,36	6,92

Rückstand: 17 g gelbes Öl.

Tetrahydrofuranhydroperoxyd, $C_4H_8O_3$ (104,10)

ber.: 46,15 7,75

A: 32,92 g THFH = $3,16 \cdot 10^{-1}$ Mol = 43,5 % d.Th., bez. auf O_2-Aufnahme.
Der Rückstand der Destillation reagierte mit NaJ/HAc unter Jodausscheidung. Nach einigen Wochen hatten sich aus dem Öl einige Kristalle Benzpinakon ausgeschieden.
Fp: 186°C, Misch-Fp: 186°C.

b) Photoxydation von Isochroman

b)1 Darstellung von Isochroman: 488 g = 4 Mol Phenyläthylalkohol (Dragoco, n_D^{20}: 1,5328) in einem Dreihalskolben mit 150 g (5 Mol) Paraformaldehyd versetzt. Unter Rühren und Eiskühlung aus einer Bombe HCl-Gas eingeleitet. Nach 2 Stunden war der Paraformaldehyd in Lösung gegangen und es hatten sich 2 Schichten gebildet. Dann entfernte ich die Kühlung und rührte noch weitere 6 Stunden bei schwachem HCl-Strom (Cyclisierung des Chlormethyl-ß-phenyläthyläthers zu Isochroman). Nach 6 Stunden lag eine homogene Lösung von hellgelber Farbe vor. Die Farbe vertiefte sich noch etwas. Den größten Teil des gelösten HCl-Gases entfernte ich durch Evakuieren. Nach Zugabe von 480 g NaOH, gelöst in 2,4 l Wasser, rührte ich noch 2 Stunden in der Siedehitze unter Rückfluß. Dabei färbte sich die wässrige Schicht gelb-braun. Nach

dem Abkühlen trennte ich das hellgelbe Öl ab, ätherte die wässrige Phase aus und trocknete nach dem Abdampfen des Äthers 12 Stunden mit $CaCl_2$. Das Isochroman destillierte ich im Hochvakuum. Kp: 56-58°C/10^{-2}T. n_D^{20}: 1,5450. A: 499 g = 3,72 Mol, entspr. 93 % d.Th., bez. auf ß-Phenyläthylalkohol. Redestillation über eine 20 cm hohe, mit Raschig-Ringen gefüllte Kolonne. Kp: 49-59°C. n_D^{20}: 1,5448 (Lit. (85) n_D^{20}: 1,5450).

b)2 Photoxydation von Isochroman

Apparatur: C Kühlwassertemperatur: 10°C

E: 50 ml (50 g) = $3{,}73 \cdot 10^{-1}$ Mol

E_{sens}: 3 g Benzophenon = $1{,}64 \cdot 10^{-2}$ Mol

O_2-Aufnahme: 1280 ml = $5{,}71 \cdot 10^{-2}$ Mol

Zeit: 9 Stunden Ø RG: 2,36 ml/Min.
RG max.: 3,3 ml/Min.

Belichtungsprotokoll

Zeit	ΔMin.	ΣMin.	Bürette (ml)	ΔO_2 (ml)	ΣO_2 (ml)	RG (ml/Min)	Bemerkungen
10.15	0	0	2000	0	0	0	+3,0g Ph_2CO
11.15	60	60	1840	160	160	2,6	
12.30	75	135	1640	200	360	2,6	
13.30	60	195	1440	200	560	3,3	
16.30	180	370	940	500	1060	2,78	
19.15	165	535	580	350	1420	2,18	

Aufarbeitung: Die belichtete Lösung arbeitete ich nach einer Vorschrift von RIECHE (85) auf, indem ich sie mit 80 ml Äther versetzte und anschließend mit 50 ml 2 n NaOH ausschüttelte. Die alkalische Lösung färbte sich braun. Nach Abtrennung der alkalisch-wässrigen Phase brachte ich diese unter Eiskühlung mit 2 n Schwefelsäure auf pH 8-9 (Merck Spezial-Indikatorpapier). Es fiel ein Öl aus, das ich in 200 ml Äther aufnahm und mit Pottasche trocknete. Den Äther zog ich mit der Wasserstrahlpumpe ab und rieb den Rückstand mit Petroläther an. Nach 3 Stunden trat Kristallisation ein, ich ließ über Nacht stehen.

A: 5 g Isochromanylhydroperoxyd = $2{,}95 \cdot 10^{-2}$ Mol = 52 % d.Th., bez. auf O_2-Aufnahme. Ölige Kristalle, Fp: unscharf 60-70°C (Lit. (85) Fp: 68-70°C). Das Hydroperoxyd reagiert heftig mit $Pb(OAc)_4$/HAc unter Sauerstoffentwicklung (glimmender Span).

b)21 Reaktion mit 2,4 DNPH

E: 80 mg Isochromanhydroperoxyd = $4{,}8 \cdot 10^{-4}$ Mol; in wenig Methanol gelöst und mit 2,4 DNPH versetzt. Nach wenigen Minuten Abscheidung roter Nadeln.
A: 150 mg = $4{,}55 \cdot 10^{-4}$ Mol = 95% d.Th., bez. auf Hydroperoxyd. Fp: nach zweimaligem Umkristallisieren aus heißem Methanol 188°C

$C_{15}H_{14}N_4O_5$ (330) ber.: C 54,4 % H 4,25 % N 16,96 %
gef.: C 54,64 % H 4,28 % N 17,27 %

b)3 Photoxydation von Isochroman

Apparatur: C Kühlwassertemperatur: 12°C
E: 50 ml (50 g) Isochroman = $3{,}73 \cdot 10^{-1}$ Mol
E_{sens}: 2 g Benzophenon = $1{,}08 \cdot 10^{-2}$ Mol
O_2-Aufnahme: 1700 ml = $7{,}6 \cdot 10^{-2}$ Mol
Zeit: 19,5 Stunden Ø RG: 1,4 ml/Min.
Bei der Belichtung war die Lösung gelb geworden und hatte sich getrübt.
Aufarbeitung: wie b)2
A: 1,2 g Isochromanylhydroperoxyd = $7{,}1 \cdot 10^{-3}$ Mol = 9,3 % d.Th., bez. auf O_2-Aufnahme.

b)4 Photoxydation von Isochroman

Apparatur: C Kühlwassertemperatur: 10°C
E: 50 ml (50 g) Isochroman = $3{,}73 \cdot 10^{-1}$ Mol
E_{sens}: 1 g Benzophenon = $5{,}4 \cdot 10^{-3}$ Mol
O_2-Aufnahme: 2450 ml = $1{,}09 \cdot 10^{-1}$ Mol
Zeit: 24 Stunden Ø RG: 1,69 ml/Min.
Während der Belichtung färbte sich die Lösung gelb und es trat Trübung auf.

Aufarbeitung: Belichtungslösung mit 60 ml Äther versetzt, einmal mit 100 ml und dann mit 60 ml 2 n NaOH ausgeschüttelt. Nach Ansäuern der alkalisch-wässrigen Phase ließ sich das Isochromanylhydroperoxyd daraus nur in Spuren isolieren. Nachgewiesen durch Reaktion mit 2,4 DNPH und Reaktion mit $Pb(OAc)_4$/Eg. Aus der ätherischen Phase kristallisierten über Nacht 2,6 g Diisochromanylperoxyd (Mesoform) = $8 \cdot 10^{-3}$ Mol = 16,1 % d.Th., bez. auf O_2-Aufnahme. Fp: 146°C.

$C_{18}H_{18}O_4$ (298,3) ber.: C 72,47 % H 6,08 %
gef.: C 72,39 % H 6,18 %

b)5 Photoxydation von Isochroman

Apparatur: B Kühlwassertemperatur: 10-12°C
E: 100 ml Isochroman (100 g) = $7,46 \cdot 10^{-1}$ Mol
E_{sens}: 2,5 g Benzophenon = $1,36 \cdot 10^{-2}$ Mol
O_2-Aufnahme: 3080 ml = $1,37 \cdot 10^{-1}$ Mol
Zeit: 29,5 Stunden Ø RG: 1,7 ml/Min.
Die belichtete Lösung war stark trübe und gelb.

Aufarbeitung: Die belichtete Lösung destillierte ich bei $5 \cdot 10^{-2}$ Torr (Wasserbad). Bei 31-33°C gingen 52 g unverbrauchtes Isochroman über. In der Kühlfalle (-80°C) kondensierten 3 g Wasser. Als Rückstand der Destillation blieben 40 g zähes gelbes Harz. Ich versetzte den Rückstand mit etwa 50 ml Äther, wobei Trübung auftrat. Nach 2 Stunden (Kühlschrank) kristallisierten daraus 3,2 g = $1,07 \cdot 10^{-2}$ Mol Diisochromanylperoxyd (Mesoform). Fp: (aus heißem Äthanol) 146-147°C.

$C_{18}H_{18}O_4$ (298,3) ber.: C 72,47 % H 6,08 %
gef.: C 72,67 % H 5,89 %

Von dem oben erhaltenen ätherischen Filtrat zog ich den Äther ab. Aus dem öligen Rückstand schieden sich über Nacht 3,0 g = $1,01 \cdot 10^{-2}$ Mol der Racemform des Diisochromanylperoxyds ab. Umkristallisiert aus Äther/Äthanol. Fp: 128-133°C. Im Laufe von 5 Wochen schieden sich aus den öligen Rückständen der Aufarbeitung noch weitere 3,75 g = $1,26 \cdot 10^{-2}$ Mol Diisochromanylperoxyd vom Fp = 136°C ab. Gesamtausbeute an dimeren Iso-

chromanperoxyd (Meso- und Racemform) 9,95 g = 3,35 · 10^{-2} Mol = 49 % d.Th., bez. auf O_2-Aufnahme.

b)6 Photoxydation von Isochroman

Apparatur: C Kühlwassertemperatur: 10°C
E: 50 ml (50 g) Isochroman = 3,73 · 10^{-1} Mol
O_2-Aufnahme: 410 ml = 1,8 · 10^{-2} Mol
Zeit: 60 Minuten. Ø RG: 6,8 ml/Min.
Die belichtete Lösung arbeitete ich nicht auf.

c) Photoxydation von Di-n-butyläther: Di-n-butyläther (Wacker) über Na destilliert, Kp: 36°/14 Torr; n_D^{20}: 1,3988.

c)1 Photoxydation von Di-n-butyläther

Apparatur: B Kühlwassertemperatur: 15°C
E: 80 ml (61 g) = 4,7 · 10^{-1} Mol
E_{sens}: 2 mal 1 g Benzophenon = 1,09 · 10^{-2} Mol
O_2-Aufnahme: 7570 ml = 3,37 · 10^{-1} Mol
Zeit: 30 Stunden Ø RG: 4,2 ml/Min.
RG max.: 10,0 ml/Min.

Belichtungsprotokoll

Zeit	ΔMin.	ΣMin.	Bürette (ml)	ΔO_2 (ml)	ΣO_2 (ml)	(ml/Min.)	Bemerkungen
9.00	0	0	2000	0	0		+1,0 g Ph_2CO
12.00	180	180	200	1800	1800	10	aufgef.2000
18.00	480	540	80	1920	3720	4	aufgef.2000
19.30	90	630	1680	320	4040	3,56	Unterbrechung
9.45	0	630	2000	0	4040	0	Lösung wird gelb
10.45	60	690	1800	200	4240	3,3	
14.45	240	930	1130	670	4910	2,8	+1 g Ph_2CO
19.15	270	1200	200	930	5840	3,88	Unterbrechung
19.30	15	1215	120	80	5920	5,3	
8,45	0	1215	2000	0	5920	0	
19.15	630	1845	400	1600	7520	2,54	Unterbrechung
9.25	0	1845	2000	0	7520	0	
18.25	540	2385	1100	900	8420	1,66	

Die Lösung hatte sich während der Belichtung gelb gefärbt, beim Stehen im Kühlschrank schied sich Wasser ab.

c)11 Bestimmung des Peroxydgehalts der belichteten Lösung

E: 1 ml belichtete Lösung in 10 ml Eg mit 1 g NaJ 5 Stunden in verschlossenem Erlenmeyer stehengelassen.
Titration: 28,0 ml n/10 Thiosulfat-Lösung
Blindwert: 1,5
26,5 ml, entspr. 31,3 % d.Th., bez. auf O_2-Aufnahme.

c)1 Aufarbeitung: Aus der Belichtungslösung unverbrauchten Äther und Zersetzungsprodukte abgesaugt (Wasserbad 25°C, 13 Stunden, 10 Torr). In vorgelegter, auf -80°C gekühlter Falle waren ca. 40 g farblose Flüssigkeit kondensiert. Rückstand 14 g gelbe Flüssigkeit.

Hochvakuumdestillation

Fkt.	Bad-Temp. °C	Kp °C	p (Torr)	n_D^{20}	A(g)	% C	% H
1	45-65	26-40	0,1	1,4188	1,0	52,96	8,64
2	65-80	42-62	0,1	1,4260	1,0	52,86	11,38
3	80-100	62	0,1	1,4331	3,5	59,13	10,53
Rückstand: braunes Öl					3,0		

Di-n-butylätherhydroperoxyd
$C_8H_{18}O_3$ (162,22) ber.: 59,23 11,18

Molekulargewicht kryoskopisch in Benzol: 170
Der Rückstand der HV-Destillation reagiert mit NaJ/HAc unter Jodausscheidung.

c)12 Bestimmung des Peroxydgehalts von Fkt. 3

E: 78,3 mg = $4,8 \cdot 10^{-4}$ Mol in 10 ml Eg mit 1 g NaJ 15 Stunden im verschlossenen Erlenmeyer stehengelassen.
Titration: 11,8 ml n/10 Thiosulfat-Lösung
Blindwert: 2,5
9,3 = $4,65 \cdot 10^{-4}$ Mol = 96,5 % d.Th., bez. auf Di-n-butylätherhydroperoxyd.

c)13 Reaktion mit 2,4 DNPH

E: 83 mg Fkt. 3 = $5,1 \cdot 10^{-4}$ Mol Hydroperoxyd mit 2,4 DNPH leicht erwärmt; sofortige Kristallisation. Nach 2 Stunden abgesaugt. Das 2,4 DNP-Hydrazon bei 95°C ge-

trocknet. Fp: 124°C; Misch-Fp: mit 2,4 DNP-Hydrazon des Butyraldehyds keine Depression.
A: 213 mg = 8,45 · 10^{-4} Mol = 82,5 % d.Th., bez. auf die Gleichung: 1 Hydroperoxyd ⟶ 2 Aldehyd.

d) Photoxydation von Diisoamyläther: Diisoamyläther (Merck) über Na getrocknet, über 40 cm hohe mit Raschig-Ringen gefüllte Kolonne über Na destilliert, Kp_{13} 61-64°C. Redestillation bei Normaldruck, Kp 172-174°C, n_D^{20}: 1,4968.

d)1 Photoxydation von Diisoamyläther
Apparatur: B Kühlwassertemperatur: 12°C
E: 85 ml (67 g) = 4,25 · 10^{-1} Mol
E_{sens}: 2 mal 1 g Benzophenon = 1,1 · 10^{-2} Mol
O_2-Aufnahme: 6170 ml = 2,75 · 10^{-1} Mol
Zeit: 23,75 Stunden Ø RG: 4,3 ml/Min.
RG max.: 14,65 ml/Min.

Belichtungsprotokoll

Zeit	ΔMin.	ΣMin.	Bürette (ml)	ΔO_2 (ml)	ΣO_2 (ml)	RG (ml/Min)	Bemerkungen
15.10	0	0	2000	0	0	0	+1 g Ph_2CO
16.10	60	60	1120	880	880	14,65	
18.00	110	170	60	1060	1940	9,65	aufgef.2000
21.10	190	360	880	1120	3060	5,9	aufgef.2000
23.10	120	480	1220	780	3840	6,5	+ 1 g Ph_2CO
0.40	90	570	780	440	4280	4,9	Lsg.wird gelbl.aufgefüllt 2000
5.40	300	870	820	1180	5460	3,94	aufgef.2000
8.45	185	1055	1440	560	6020	3,0	
9.45	60	1115	1280	160	6180	2,66	
10.45	60	1175	1130	150	6330	2,50	
12.45	120	1395	860	270	6600	2,24	
14.50	125	1520	600	260	6860	2,08	

Die Lösung hatte sich während der Belichtung gelb gefärbt, es schieden sich Wassertropfen ab.

Aufarbeitung: Von der Belichtungslösung 30 Min. bei 12 Torr/Zimmertemperatur leichtflüchtige Bestandteile in

Kühlfalle (-80°C) gesaugt.

Hochvakuumdestillation:

Fkt.	Bad-Temp. °C	Kp °C	p (Torr)	n_D^{20}	A (g)	% C	% H
1	30-36	28-35	$5 \cdot 10^{-2}$				
2	46-75	59	"	1,4293	0,33	62,93	11,18
3	75-80	59-63	"	1,4344	1,18	61,63	10,97
4	80	63-64	"	1,4383	2,46	61,73	10,98
5	80	64-67	"	1,4402	0,44	62,06	10,89
6	100	68	"	1,4592	1,38	65,00	10,03
Rückstand: braunes Öl					2,5		

Diisoamylätherhydroperoxyd

$C_{10}H_{22}O_3$ (190,28) ber.: 63,12 11,68

A: 5,79 g = $3,04 \cdot 10^{-2}$ Mol = 11 % d.Th., bez. auf O_2-Aufnahme.

d)11 Bestimmung des Peroxydgehalts von d)1 Fkt. 4

E: 219,5 mg = $1,15 \cdot 10^{-3}$ Mol Hydroperoxyd in 10 ml Eg mit 1 g NaJ 15,5 Stunden im verschlossenen Erlenmeyer stehengelassen.

Titration: 24,7 ml n/10 Thiosulfat-Lösung

Blindwert: 3,1

21,6 = $1,08 \cdot 10^{-3}$ Mol = 94 % d.Th. akt. O_2, bezogen auf Hydroperoxyd

d)12 Reaktion von d)1 Fkt. 4 mit 2,4 DNPH

E: 110 mg = $5,8 \cdot 10^{-4}$ Mol Hydroperoxyd mit 2,4 DNPH versetzt und kurz erhitzt.

A: 200 mg 2,4 DNP-Hydrazon des Isovaleraldehyds = $7,5 \cdot 10^{-4}$ Mol = 65 % d.Th., bez. auf die Gleichung: 1 Hydroperoxyd ⟶ 2 Aldehyd. Fp: 126°C nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol.

e) Photoxydation von Methylbutyläther: Methylbutyläther, frisch destilliert über Na (40 cm hohe Kolonne mit Raschig-Ringen). Kp 70,5°C, n_D^{20}: 1,3742.

e)1. Photoxydation von Methylbutyläther

Apparatur: B Kühlwassertemperatur: 12°C

E: 100 ml (74 g) = 8,4 · 10^{-1} Mol

E_{sens}: 2 mal 1 g Benzophenon = 1,1 · 10^{-2} Mol

O_2-Aufnahme: 3360 ml = 1,5 · 10^{-1} Mol

Zeit: 36,25 Stunden Ø RG: 1,54 ml/Min.

RG max.: 13,3 ml/Min.

Belichtungsprotokoll

Zeit	ΔMin.	ΣMin.	Bürette (ml)	ΔO_2 (ml)	ΣO_2 (ml)	RG (ml/Min)	Bemerkungen
8.55	0	0	2000	0	0		
9.00	5	5	2000	0	0	0	+1 g Ph_2CO
9.15	15	20	1840	160	160	10,6	
9.30	15	35	1640	200	360	13,3	
9.45	15	50	1460	180	540	12,0	
10.00	15	65	1300	140	680	9,35	
10.15	15	80	1140	160	840	10,6	
11.15	60	140	540	600	1440	10,0	Lsg.wird gelb aufgef.2000
13.45	60	230	960	1040	2760	17,3 ?	
15.30	105	335	380	580	3440	3,86?	+ 1 g Ph_2CO

Aufarbeitung: Von der belichteten Lösung 2 Stunden lang bei Zimmertemperatur/12 Torr die leichtflüchtigen Anteile in eine Kühlfalle (-80°C) gesaugt.

Hochvakuumdestillation:

Fkt.	Bad-Temp. °C	Kp °C	p (Torr)	n_D^{20}	A(g)	% C	% H
1	45-50	30-31	0,1	1,4229	0,67	43,62	8,85
2	50-54	31-32	0,1	1,4264	1,28	43,79	8,94
3	54-60	32-39	0,1	1,4318	1,16	44,35	8,58
4	80-85	39-43	0,1	1,4438	1,25	45,27	7,85
Rückstand: gelbes Öl					5,0		
1-Hydroxybutyl-1-hydroperoxyd							
$C_4H_{10}O_3$ (106,12)				ber.:		45,27	9,50

A: 4,3 g = 4,07 · 10^{-2} Mol = 27,2 % d.Th., bez. auf O_2-Aufnahme.

Molekulargewicht kryoskopisch in Eg (Fkt. 3): 90.
Der Rückstand der HV-Destillation reagiert mit NaJ/HAc unter Jodausscheidung.

e)11 Bestimmung des Peroxydgehaltes von 3)1 Fkt. 2:

E: 73 mg = $6{,}85 \cdot 10^{-4}$ Mol Hydroperoxyd mit 1 g NaJ in 10 ml Eg 16,5 Stunden im Erlenmeyerkolben stehengelassen.
Titration: 20,6 ml n/10 Thiosulfatlösung
Blindwert: 6,5
14,1 = $7{,}05 \cdot 10^{-4}$ Mol = 103 % d.Th. akt.O_2, bezogen auf 1-Hydroxybutyl-1-hydroperoxyd.

e)12 Reaktion von e)1 Fkt. 2 mit 2,4 DNPH

E: 200 mg = $1{,}89 \cdot 10^{-3}$ Mol mit 2,4 DNPH versetzt.
A: 260 mg 2,4 DNP-Hydrazon des n-Butyraldehyds = $1{,}03 \cdot 10^{-3}$ Mol = 54,5 % d.Th., bez. auf Hydroperoxyd.
Fp: 124°C; Misch-Fp. mit 2,4 DNP-Hydrazon des n-Butyraldehyds keine Depression.

f) Photoxydation von Dioxan: Dioxan (Merck) über Na getrocknet, frisch destilliert Kp: 100-101 °C. (Lit. Kp: 100,8°C). Peroxydfrei (Na/Eg). Bei 10-15°C keine O_2-Aufnahme bei Belichtung ohne Sensibilisator.

f)1 Photoxydation von Dioxan

Apparatur: B Kühlwassertemperatur: 12°C

E: 100 ml (103 g) = 1,17 Mol
E_{sens}: 2,5 g Benzophenon = $1{,}36 \cdot 10^{-2}$ Mol
O_2-Aufnahme: 11070 ml = $4 \cdot 10^{-1}$ Mol
Zeit: 37,75 Stunden Ø RG: 4,87 ml/Min.
RG max.: 23,3 ml/Min.

Belichtungsprotokoll

Zeit	ΔMin.	ΣMin.	Bürette (ml)	ΔO_2 (ml)	ΣO_2 (ml)	RG (ml/Min)	Bemerkungen
11.40	0	0	2000	0	0		ohne Licht
11.45	5	5	2000	0	0	0	+1 g Ph_2CO
11.50	5	10	2000	0	0	0	mit Licht
12.00	10	20	1830	170	170	17	
12.15	15	35	1480	350	520	23,3	
13.15	60	95	220	1260	1740	21	aufgef.2000
14.00	45	140	1470	530	2310	11,8	
15.00	60	200	960	510	2820	8,5	
16.00	60	260	560	400	3220	6,6	
17.30	90	350	100	460	3680	5,1	aufgef.2000
19.15	105	455	1540	460	4140	4,37	Unterbrechung
8.40	0	455	2000	0	4140		+1 g Ph_2CO
11.40	180	635	400	1600	5740	8,9	aufgef.2000
16.30	290	825	200	1700	7440	5,87	Lösg.gelblich, auffüllt 2000
17.50	80	905	1600	400	7840	5,0	Unterbrechung
8.20	0	905	2000	0	7840		
16.30	490	1395	160	1840	9680	3,75	aufgef.2000
17.10	40	1435	1900	100	9780	2,5	+0,5 g Ph_2CO
19.15	125	1560	1340	560	10340	4,47	Unterbrechung
9.05	0	1560	2000	0	10340		
19.15	610	2170	40	1960	12300	3,2	

Die Lösung war während der Belichtung gelb geworden. Mit $Pb(OAc)_4$/Eg trat heftige O_2-Entwicklung ein.

f)1 Aufarbeitung der belichteten Lösung: Die belichtete Lösung destillierte ich bei 10^{-2} Torr/Zimmertemperatur, wobei die leicht flüchtigen Anteile in einer Kühlfalle (-80°C) kondensierten. Durch die bei der Evakuierung auftretende Abkühlung im Destillationskolben trat bereits Kristallisation des Dioxanylsemibenzpinakons ein. Die Kristalle gingen aber bei Fortsetzung der Destillation bei einer Wasserbad-Temperatur von 30-60° wieder in Lösung.

Hochvakuumdestillation

Fkt.	Bad-Temp. °C	Kp °C	p(Torr)	n_D^{20}	A(g)	% C	% H
1	30-35	22-25	10^{-2}	1,4165	1,05	40,42	5,90
2	35-37	25-25,5	"	1,4165	6,11	40,32	5,80
3	37	25-25,5	"	1,4188	2,57	40,43	6,10
4	37-40	25	"	1,4208	1,36	40,56	6,45
5	40-48	25,5-27	"	1,4249	0,93	40,77	6,66
6	48-54	27-25	"	1,4278	1,0	40,72	6,76
7	54-60	25-26	"	1,4339	0,43	40,15	6,77
		Ausbeute an Destillat:			13,45 g		

Rückstand: gelbes Öl, 14,43 g, peroxydisch (NaJ/Eg), gasend bei Zimmertemperatur.

Dioxanylhydroperoxyd, $C_4H_8O_4$ (120,10)

ber.: 40,00 6,72

A: 13,45 g = $1{,}12 \cdot 10^{-1}$ Mol = 22,7 % d.Th., bez. auf O_2-Aufnahme.

MG kryoskopisch in Eg: 103.

Während der bei der Wasserbadtemperatur von 30-60°C durchgeführten Hochvakuumdestillation kondensierten in einer vorgeschalteten Kühlfalle (-80°C) 11 g einer farblosen Flüssigkeit vom pH 1-2. Darin konnte durch Chromotropsäuretest (wie unter F a)15) Ameisensäure nachgewiesen werden.

f)13 Reaktion mit 2,4 DNPH

E: 500 mg Fkt. 2 = $4{,}16 \cdot 10^{-3}$ Mol Dioxanylhydroperoxyd; Zusatz von 2,4 DNPH, wenige Minuten erhitzt. Nach 12 Std. Isolierung eines rot-gelben Bishydrazons des Dialdehyds $OHC-CH_2-O-CH_2-CHO$. Umkristallisiert aus heißem Dioxan, rotgelbe Nadeln, Fp: 335-340°C (Zersetzung).

A: 30 mg = $6{,}5 \cdot 10^{-5}$ Mol = 1,3 % d.Th., bez. auf Hydroperoxyd.

$C_{16}H_{14}O_8N_9$ (462) ber.: C 41,5 % H 3,03 % N 24,21 %

gef.: C 41,16 % H 2,64 % N 24,40 %

f)14 Isolierung von Dioxanylsemibenzpinakon (Dioxanyldiphenylcarbinol)

Aus dem Rückstand der Hochvakuumdestillation kristallisierten im Laufe von 3 Tagen 320 mg = $1{,}18 \cdot 10^{-3}$ Mol Dioxanylsemibenzpinakon, Fp 167-168°C. Ausbeute nach einmaligem Umkristallisieren aus heißem Äthanol 53 mg. Misch-Fp mit dem unter f)2 gewonnenen Dioxanylsemibenzpinakon keine Depression. A: 8,65 % d.Th., bez. auf Benzophenon.

f)2 Photoxydation von Dioxan

Apparatur: C Kühlwassertemperatur: 12°C
E: 100 ml Dioxan (103 g) = 1,17 Mol
E_{sens}: 1,5 g = $8{,}2 \cdot 10^{-3}$ Mol Benzophenon
O_2-Aufnahme: nicht bestimmt, da Apparatur zeitweise undicht.
Zeit: 22,25 Stunden.

Aufarbeitung: Die belichtete Lösung destillierte ich bei 10^{-2} Torr/Zimmertemperatur und kondensierte das Destillat in einer Kühlfalle (-80°C). Nachdem im Destillationskolben keine Abkühlung mehr festzustellen war, setzte ich die Destillation mit Wasserbad fort.

Hochvakuumdestillation

Fkt.	Bad-Temp. °C	Kp °C	p(Torr)	A (g)	n_D^{20}	% C	% H
1	36	26	10^{-2}	wenige Tropfen		38,92	6,21
2	36-40	26-27	"	1,05	1,4197	40,25	6,53
3	40	26	"	2,48	1,4218	39,89	5,97
4	40-65	27-38	"	0,84	1,4320	37,36	6,67

Als ich hierauf die Vorlage wechselte, ereignete sich bei einer Bad-Temperatur von 80°C eine heftige Zersetzung unter starker Entwicklung weißer Nebel.
A: 4,37 g Dioxanylhydroperoxyd = $3{,}64 \cdot 10^{-2}$ Mol.
Rückstand der Destillation: 3,5 g gelbes Öl.
Die Fraktionen 1-4 reagieren mit $Pb(OAc)_4$/Eg unter O_2-Entwicklung.

f)2 Isolierung von Dioxanyldiphenylcarbinol

Aus dem gelben öligen Rückstand der Hochvakuumdestillation kristallisierte nach 2 Tagen Dioxanyldiphenylcarbinol. Die Substanz wurde auf dem Tonteller vom Öl befreit. Ausbeute 120 mg = $0{,}45 \cdot 10^{-3}$ Mol = 5,4 % d.Th., bez. auf Benzophenon. Umkristallisation aus heißem Äthanol lieferte feine farblose Nadeln vom Fp 167-168°C. Misch-Fp mit Benzpinakon: 154°C.

CH-Analyse: $C_{17}H_{18}O_3$ (270,31) ber.: C 75,3 % H 6,71 %
gef.: C 75,78 % H 6,66 %

Molekulargewicht ebullioskopisch in Chloroform: 278. (Einwaage 73,4 mg in 5 ml $CHCl_3$, Δt: 0,139°C).

IR-Spektrum (Banden in μ):
stark: 3,0; 6,7; 6,9; 8,95; 9,2; 11,5; 13,16; 13,47;
mittel: 3,46; 3,52; 6,27; 7,94; 8,16; 8,48; 9,1; 9,39; 10,14; 10,36; 10,75; 11,34.

f)3 Photoxydation von Dioxan

Apparatur: C Kühlwassertemperatur: 10-12°C
E: 100 ml Dioxan (103 g) = 1,17 Mol
E_{sens}: 1,0 g Benzophenon
O_2-Aufnahme: 2800 ml = $1{,}25 \cdot 10^{-1}$ Mol
Zeit: 14,5 Stunden.

Die belichtete Lösung war gelb gefärbt. Auf eine Isolierung des Dioxanylhydroperoxyds wurde verzichtet. Der Versuch beschränkte sich auf die Isolierung von Dioxanyldiphenylcarbinol. Zu diesem Zwecke wurden 50 ml belichtete Lösung in einer Petrischale offen stehen gelassen. Nach 5 Tagen konnten 300 mg Dioxanylsemibenzpinakon = $1{,}11 \cdot 10^{-3}$ Mol abgesaugt werden. Fp: (aus heißen Äthanol) 167-168°C. Ausbeute: 37,9 % d.Th., bez. auf Benzophenon.

f)4 Photoxydation von Dioxan

Apparatur: C Kühlwassertemperatur: 12°C
E: 100 ml Dioxan (103 g) = 1,17 Mol
E_{sens}: 2,0 g Benzophenon = $1{,}08 \cdot 10^{-2}$ Mol

O_2-Aufnahme: nicht bestimmt
Zeit: 16,75 Stunden.
Die belichtete Lösung war gelb gefärbt.

Aufarbeitung: Destillation bei 10^{-2} Torr/Zimmertemperatur. Die Destillation brach ich ab, nachdem sich im Rückstand weiße Kristalle abschieden. Nach 14-tägigem Stehenlassen in einer offenen Schale isolierte ich daraus 1,6 g einer kristallinen Masse, die vorwiegend aus Benzpinakon bestand (Fp 187-189°C, Misch-Fp mit Benzpinakon 184-186°C). Die kristalline Masse löste ich in heißem Äthanol (schwacher Überschuß). Aus der Lösung kristallisierten beim Erkalten 200 mg Dioxanylsemibenzpinakon Fp 167-168°C, Misch-Fp mit Benzpinakon Depression von 15°C.

g) Photoxydation von Diisopropyläther: Diisopropyläther (Fluka) puriss. über Na getrocknet und destilliert, Kp 68,5-69,5°C.

g)1 Photoxydation von Diisopropyläther

Apparatur: B Kühlwassertemperatur: 16°C
E: 100 ml (72,8 g) = $6,9 \cdot 10^{-1}$ Mol
E_{sens}: 1,45 g Benzophenon = $8 \cdot 10^{-3}$ Mol
O_2-Aufnahme: 3950 ml = $1,76 \cdot 10^{-1}$ Mol
Zeit: 28,75 Stunden Ø RG: 2,25 ml/Min.
RG max.: 3,7 ml/Min.

Belichtungsprotokoll

Zeit	ΔMin.	ΣMin.	Bürette (ml)	ΔO_2 (ml)	ΣO_2 (ml)	RG (ml/Min)	Bemerkungen
10.20	0	0	2000	0	0	0	+182 mg Ph_2CO
11.20	60	60	1920	80	80	1,3	+ "
12.00	40	100	1840	80	160	2,0	
15.00	180	280	1550	290	450	1,6	+364 mg Ph_2CO
19.30	270	550	940	610	1060	2,26	Unterbrechung
10.00	0	550	2000	0	1060	0	+360 mg Ph_2CO
13.00	180	730	1400	600	1660	3,2	

Zeit	ΔMin.	ΣMin.	Bürette (ml)	ΔO_2 (ml)	ΣO_2 (ml)	RG (ml/Min)	Bemerkungen
14.15	75	805	1120	280	1940	3,7	Unterbrechung
9,25	0	805	2000	0	1940	0	
18.40	560	1365	380	1620	3560	2,9	Unterbrechung
12.30	0	1365	2000	0	3560	0	+364 mg Ph_2CO
18.30	360	1725	1180	820	4380	0	

Die bei der Belichtung gelb gewordene Lösung reagierte mit $Pb(OAc)_4$/Eg unter starker O_2-Entwicklung (glimmender Span). Bei Zusatz von Spuren H_2SO_4 bildete sich trimeres Acetonperoxyd.

Aufarbeitung: Mit Rücksicht auf die Explosivität des Isopropanolhydroperoxyds führte ich die Destillation mit großer Vorsicht durch. Die belichtete Lösung destillierte ich eine Stunde bei 90 Torr und anschließend 30 Minuten bei 12 Torr aus einem Wasserbad von 25°C in eine auf -80°C gekühlte Falle. Als Rückstand fand ich im Destillationskolben 5 g einer Flüssigkeit, die mit NaJ/Eg unter starker Jodausscheidung reagierte.

Hochvakuumdestillation

Fkt.	Bad-Temp. °C	Kp °C p (Torr)	A (g)	% C	% H
1	100	35-45 10^{-2}	0,8	35,73	7,14
2	100	35-40 "	wenige Tropfen	36,61	7,26
3	Kondensat in vorgelegter Kühlfalle 2-3 g.				

Isopropanolhydroperoxyd $C_3H_8O_3$ (92,09)

ber.: 39,29 8,76

Als Rückstand blieben 2 g gelben Öls, das mit NaJ/Eg unter Jodausscheidung reagierte.

Alle Fraktionen zeigten die für Isopropanolhydroperoxyd typischen Eigenschaften (Geruch, Reaktion mit 2,4 DNPH) und reagierten mit $Pb(OAc)_4$ unter starker O_2-Entwicklung. In der Fraktion 2 bildeten sich nach einer Woche farblose Kristalle, die ich als trimeres Acetonperoxyd identifizierte. Fp 94-95°C.

Fkt. 3 saugte ich nochmals 2 Stunden bei 10^{-2} Torr/Zimmertemperatur ab, um sie von etwa noch anhaftenden Anteilen an Diisopropyläther zu befreien. Als Rückstand blieb 1 g Isopropanolhydroperoxyd.

$C_3H_8O_3$ (92,09) ber.: C 39,29 % H 8,76 %
gef.: C 38,73 % H 8,31 %

A: 2 g = 2,18 · 10^{-2} Mol = 12,4 % d.Th., bez. auf O_2-Aufnahme.

g)11 Bestimmung des Peroxydgehalts von g)1 Fkt. 3

E: 76,5 mg = 8,3 · 10^{-4} Mol + 1 g NaJ + 10 ml Eg.
Titration: 16 ml $Na_2S_2O_3$ n/10 = 8 · 10^{-4} Mol = 96,5 % d.Th., bez. auf E.

g)12 Reaktion von g)1 Fkt. 3 mit 2,4 DNPH

E: 55 mg = 6 · 10^{-4} Mol, in wenig Äthanol gelöst und mit 2,4 DNPH versetzt. Kristallisation des 2,4 DNP-Hydrazons des Acetons, Fp 125°C.
A: 70 mg = 2,95 · 10^{-4} Mol = 49,5 % d.Th., bez. auf E.

h) Photoxydation von Di-sec.butyläther: Di-sec.butyläther wurde durch Dehydratisierung von Butanol-2 mit conc. H_2SO_4 dargestellt. Kp: 120-121°C, d_4^{20}: 0,764. (Lit. d_4^{17}: 0,761).

h)1 Photoxydation von Di-sec.butyläther

Apparatur: C Kühlwassertemperatur: 12°C
E: 50 ml (38 g) = 2,92 · 10^{-1} Mol
F_{sens}: 2 mal 0,5 g Benzophenon = 5,5 · 10^{-3} Mol
O_2-Aufnahme: 2360 ml = 1,05 · 10^{-1} Mol
Zeit: 10,5 Stunden Ø RG: 3,75 ml/Min.

h)11 Bestimmung des Peroxydgehalts der Belichtungslösung h)1

E: 1 ml belichtete Lösung und 1 g NaJ in 10 ml Eg 2 Std. stehengelassen. Titration: 15,3 ml n/10 Thiosulfatlösung
Blindwert: 1,0
14,3 ml = 7,15 · 10^{-4} Mol =

35,5 % d.Th., bez. auf O_2-Aufnahme.

h)1 Aufarbeitung: Die belichtete Lösung etwa 30 Minuten bei 12 Torr/Zimmertemperatur destilliert und das Destillat in einer Kühlfalle (-80°C) kondensiert.

Hochvakuumdestillation

Bad-Temp. °C	Kp °C	p(Torr)	A (g)	n_D^{20}	% C	% H
40-75	36-37	10^{-2}	0,3-0,5	1,4238	40,76	8,43
Rückstand: gelbes Öl			1,13 g			

Der Rückstand reagierte mit NaJ/HAc unter Jodausscheidung. Das Destillat riecht nach Chlorkalk, beim Erhitzen im Reagenzglas tritt heftige Detonation ein.

h)12 Reaktion von h)1 mit 2,4 DNPH

E: 70 mg = $7,6 \cdot 10^{-4}$ Mol mit 2,4 DNPH versetzt.
A: 70 mg = $2,8 \cdot 10^{-4}$ Mol = 36,5 % d.Th. bez. auf E.
Fp: 112°C

h)2 Photoxydation von Di-sec.butyläther

Apparatur: C Kühlwassertemperatur: 12°C

E: 50 ml (38 g) = $2,92 \cdot 10^{-3}$ Mol.
O_2-Aufnahme: 4880 ml = $2,18 \cdot 10^{-1}$ Mol
Zeit: 43,5 Stunden Ø RG: 1,8 ml/Min.
E_{sens}: 1,5 g Ph_2CO ; RG max.: 7,6 ml/Min.

Belichtungsprotokoll

Zeit	ΔMin.	ΣMin.	Bürette (ml)	ΔO_2 (ml)	ΣO_2 (ml)	RG (ml/Min)	Bemerkungen
9.50	0	0	2000	0	0	0	+0,5 g Ph_2CO
10.50	60	60	1540	460	460	7,6	
11.50	60	120	1180	360	820	6,0	
16.50	300	420	200	980	1800	3,26	aufgef.2000 +0,5 g Ph_2CO
19.45	175	595	1400	600	2400	3,42	Gelbfärbg. Unterbrechung
8.35	0	595	2000	0	2400	0	

Zeit	ΔMin.	ΣMin.	Bürette (ml)	ΔO_2 (ml)	ΣO_2 (ml)	RG (ml/Min)	Bemerkungen
13.35	300	895	1260	740	3140	2,46	Unterbrechung
8.50	0	895	2000	0	3140	0	
19.35	645	1540	920	1080	4220	1,67	Unterbrechung
9.00	0	1540	2000	0	4220	0	+0,5 g Ph_2CO
19.15	615	2155	1020	980	5200	1,59	Unterbrechung
8.30	0	2155	2000	0	5200		
16.00	450	2605	1780	220	5420	0,49	

h)21 Bestimmung des Peroxydgehalts der Belichtungslösung h/2

1 ml belichtete Lösung + 1 g NaJ + 10 ml Eg 35 Min. stehengelassen.
Titration: 14,3 ml n/10 Thiosulfatlösung
Blindwert: 2,1
12,2 ml = $6,1 \cdot 10^{-4}$ Mol = 13,8 % d.Th., bez. auf O_2-Aufnahme.

h)2 Aufarbeitung: Entfernung der leicht flüchtigen Bestandteile wie h)1.

Hochvakuumdestillation

Fkt.	Bad-Temp. °C	Kp °C	p(Torr)	n_D^{20}	A (g)	% C	% H
1	60	37-38	0,1	1,4236	0,19	42,27	8,93
2	60-70	38-39	0,1	1,4278	0,26	41,51	9,66
3	70-75	38-37	0,1	1,4326	0,21	42,83	8,49
Rückstand: gelbbraunes Öl					2,2 g		
Butanol-2-hydroperoxyd-2 $C_4H_{10}O_3$(106,12)							
				ber.:		45,27	9,50
4	Zimmertemp.		0,1		0,2	42,77	8,55

Das während der Destillation in der vorgelegten Kühlfalle (-80 °) kondensierte Destillat (als Fkt. 4 bezeichnet) wurde nochmals bei 0,1 Torr/Zimmertemperatur destilliert. Nach 2 Stunden hinterblieb der oben aufgeführte Rückstand von 0,2 g.
A: 0,86 g = $8,1 \cdot 10^{-3}$ Mol = 3,7 % d.Th., bez. auf O_2-Aufnahme.

h)22 Bestimmung des Peroxydgehaltes h)2 Fkt. 1-3

Fkt. 1
E: 27,9 mg = 2,62 · 10^{-4} Mol + 1 g NaJ + 10 ml Eg,
5,5 Stunden stehengelassen.
Titration: 7,4 ml n/10 Thiosulfatlösung
Blindwert: 1,8
5,6 ml = 2,8 · 10^{-4} Mol = 108 % d.Th., bez. auf E.

Fkt. 2
E: 45,4 mg = 4,25 · 10^{-4} Mol + 1 g NaJ + 10 ml Eg,
5,5 Stunden stehengelassen.
Titration: 11,5 ml n/10 Thiosulfatlösung
Blindwert: 1,8
9,7 ml = 4,85 · 10^{-4} Mol = 114 % d.Th., bez. auf E.

Fkt. 3
E: 40,3 mg = 3,8 · 10^{-4} Mol + 1 g NaJ + 10 ml Eg,
5,5 Stunden stehengelassen.
Titration: 10,2 ml n/10 Thiosulfatlösung
Blindwert: 1,8
8,4 ml = 4,2 · 10^{-4} Mol = 110 % d.Th., bez. auf E.

h)23 Reaktion von h)2 Fkt. 2 mit 2,4 DNPH

E: 120 mg = 1,13 · 10^{-3} Mol mit 2,4 DNPH versetzt.
A: 180 mg = 6,7 · 10^{-4} Mol = 59,5 % d.Th., bez. auf E; Fp: 112°. (2,4 DNP-Hydrazon des Methyläthylketons).

G Photoxydation cyclischer Acetale

a) Photoxydation von Glykolacetal: Glykolacetal, hergestellt nach der von R. LEUTNER (67) angegebenen Vorschrift aus Acetylen und Glykol in Gegenwart von Quecksilbersulfat. Kp: 81-82,5°C, n_D^{17}: 1,3992 (Lit. Kp: 82-83°C, n_D^{17}: 1,4035).

a)1 Photoxydation von Glykolacetal

Apparatur: C - Kühlwassertemperatur: 12°C

E: 50 ml (50 g) = 5,67 · 10^{-1} Mol
E_{sens}: 2 mal 0,5 g Benzophenon = 5,42 · 10^{-3} Mol
O_2-Aufnahme: 2980 ml = 1,33 · 10^{-1} Mol
Zeit: 15 Stunden Ø RG: 0,24 ml/Min.
RG max.: 16 ml/Min.

Belichtungsprotokoll

Zeit	ΔMin.	ΣMin.	Bürette (ml)	ΔO_2 (ml)	ΣO_2 (ml)	RG (ml/Min)	Bemerkungen
16.45	0	0	2000	0	0		+0,5 g Ph_2CO
17.00	15	15	1760	240	240	16	
17.45	45	60	1420	340	580	7,55	aufgef.2000
19.00	75	135	1380	620	1200	3,16	Unterbrechung
10.45	0	135	2000	0	1200		
18.30	465	600	60	1940	3140	4,17	aufgef.2000
19.15	45	645	1900	100	3240	2,2	Unterbrechung
10.10	0	645	2000	0	3240		
10.30	20	665	1920	80	3320	4,0	+0,5 g Ph_2CO
10.45	15	680	2000!	-80	3240		Gasabgabe
11.45	60	740	2070	-70	3170		
13.00	75	815	2000	70	3240		
15.00	120	935	2000	0	3240		

Die Lösung färbte sich während der Belichtung gelb. Mit $Pb(OAc)_4$/Eg trat keine O_2-Entwicklung ein.

Aufarbeitung: Die belichtete Lösung destillierte ich bei 12 Torr/Zimmertemperatur und kondensierte die leicht flüchtigen Anteile mit einer Kühlfalle bei -80°C. Als Rückstand blieben etwa 25 ml gelbe Flüssigkeit, die unter Normaldruck bei einer Ölbadtemperatur von 130°C nicht destillierten. Im Vakuum bei 12 Torr ging dann Glykolmonoacetat, Kp: 74–82°C, über.

A: 7,56 g = 7,25 · 10^{-2} Mol, entspr. 59,7 % d.Th., bez. auf O_2-Aufnahme. (Für Vorversuche verbrauchte ich 5 ml belichtete Lösung).
Rückstand der Destillation: 3,5 g gelbbraunes Öl.

Für Analysenzwecke wurde das Glykolmonoacetat redestil-

liert.

Glykolmonoacetat $C_4H_8O_3$ (104,10) ber.: C 46,15 % H 7,75 %
gef.: C 45,74 % H 7,70 %

Acetylbestimmung: ber.: CH_3CO 41,38 %
gef.: CH_3CO 41,2 %

b) Photoxydation von Safrol: Safrol, reinst, etwa 100 %ig (Schuchardt), reagierte peroxydisch (NaJ/Eg). Das zur Belichtung verwendete Produkt war frisch destilliert (peroxydfrei), $Kp_{0,01}$: 35°C, n_D^{20}: 1,5375 (Lit. Kp: 231°C, n_D^{20}: 1,5392).

b)1 Photoxydation von Safrol

Apparatur: C Kühlwassertemperatur: 16°C
E: 50 ml (55 g) = $3,4 \cdot 10^{-2}$ Mol
E_{sens}: 364 mg Benzophenon = $2 \cdot 10^{-3}$ Mol
O_2-Aufnahme: 1750 ml = $7,8 \cdot 10^{-2}$ Mol
Zeit: 19 Stunden Ø RG: 1,68 ml/Min.
RG max.: 4,0 ml/Min.

Aufarbeitung: Die belichtete Lösung destilliert bei 10^{-2} Torr.

Fkt.	Ölbad (°C)	Kp (°C)	p (Torr)	A (g)
1	50-100	35-90	10^{-2}	39 g Safrol
2	100-165	90	"	0,2
3	165	89	"	0,8

Rückstand: 9 g glasige schwarzbraune Substanz.
CH-Analyse (Fkt.3) gef.: C 69,66 % H 5,40 %
für $C_{10}H_{10}O_3$ (178,18) ber.: C 67,40 % H 5,66 %

M Photoxydation von Phenolen

a) Photoxydation von Thymol: Thymol (Merck), Fp 51°C (Lit: Fp: 51,5°C).

a)1 Photoxydation von Thymol

Apparatur: C Kühlwassertemperatur: 65°C
E: 70 g Thymol = $4,66 \cdot 10^{-1}$ Mol

E_{sens}: 850 mg Benzophenon = $4{,}66 \cdot 10^{-3}$ Mol

O_2-Aufnahme: 410 ml = $1{,}83 \cdot 10^{-2}$ Mol

Zeit: 18,5 Stunden Ø RG: 0,39 ml/Min.
RG max.: 1,14 ml/Min.

Belichtungsprotokoll

Zeit	ΔMin.	ΣMin.	Bürette (ml)	ΔO_2 (ml)	ΣO_2 (ml)	RG (ml/Min)	Bemerkungen
10.00	0	0	2000	0	0		+150 mg Ph_2CO
11.10	70	70	1920	80	80	1,14	
12.10	60	130	1860	60	140	1,0	
13.10	60	190	1830	30	170	0,5	
13.30	20	210	1820	10	180	0,5	+600 mg Ph_2CO
14.40	70	280	1740	80	260	1,14	
15.40	60	340	1700	40	300	0,66	
17.40	120	460	1640	60	360	0,5	
19.50	130	590	1580	60	420	0,46	Unterbrechung, aufgef. 2000
11.25	0	590	2000	0	420		
12.25	60	650	2000	0	420		+100 mg Ph_2CO
19.00	395	1045	1960	40	460	0,10	

Die Lösung färbte sich während der Belichtung rotbraun und reagierte mit $Pb(OAc)_4$/Eg unter O_2-Entwicklung.

a)12 Aufarbeitung. Hocksche Spaltung: Die belichtete Lösung 3 Stunden am Rückflußkühler mit 30 ml 10 %iger H_2SO_4 gekocht. Danach destillierte ich 10 ml des Gemisches über, um die Bildung von Aceton nachweisen zu können (siehe a)13). Das organisch wässrige Gemisch versetzte ich sodann im Scheidetrichter mit etwa 30 ml Petroläther (Kp 40-60°C) und schüttelte. Bereits nach einem Tage hatten sich an der Wandung des Scheidetrichters Kr[illegible]alle abgesetzt. Nach 3 Tagen isolierte ich 1,36 g Dehydrodithymol (Hydrat). Umkristallisiert aus $CHCl_3$ oder Methanol/Wasser. Vakuumsublimiert (0,1 Torr/110°C). Fp. 161-162°C (Lit. 161°C).

CH-Analyse $C_{20}H_{26}O_2$ (298,41) ber.: C 80,99 % H 8,78 %
gef.: C 80,15 % H 8,80 %

a)13 Aceton-Nachweis: Das wässrige Destillat mit 2,4 DNPH versetzt. Über Nacht kristallisierten daraus 300 mg Aceton-2,4 DNP-Hydrazon. Fp 124°C (Lit. 126°). Ausbeute: $1{,}26 \cdot 10^{-3}$ Mol. Theoretische Ausbeute, bez. auf O_2-Aufnahme, $1{,}85 \cdot 10^{-2}$ Mol.

b) Belichtung von Salicylsäure und Benzophenon

500 mg Salicylsäure und 700 mg Benzophenon in 100 ml Benzol gelöst und bei 18°C unter N_2 belichtet (HPK 125 W). Zehn Minuten nach Belichtungsbeginn trat bereits eine Trübung und Ausfällung einer flockigen Substanz ein. Die Belichtung brach ich nach 6 1/2 Stunden ab. Aus der schwach gelblichen Lösung konnte ich 150 mg einer weißlichgrauen Substanz absaugen. Fp 168-175°C, klare Schmelze erst oberhalb 200°C.
CH-Analyse: $C_{14}H_{10}O_6$ (274,22) ber.: C 61,32 % H 3,68 %
gef.: C 61,34 % H 4,29 %
Aus dem benzolischen Filtrat kristallisierte nach einigen Wochen Benzpinakon. Ausbeute 120 mg, entspr. 17 % d.Th., bez. auf Benzophenon.

c) Belichtung von Guajakol und Benzophenon

2,5 g Guajakol und 0,91 g Benzophenon in 50 ml Benzol gelöst und 26 Stunden bei 17°C unter N_2 belichtet (HPK 125 W). Die Lösung färbte sich dabei braungelb. Mit Petroläther konnten 450 mg Benzpinakon ausgefällt werden. Aus dem Filtrat kristallisierten nach 3 Wochen noch weitere 150 mg Benzpinakon. Ausbeute an Benzpinakon 66 % d.Th., bez. auf Benzophenon.

Diacetyl als Sensibilisator

a) Sensibilisierung von Diisopropyläther mit Diacetyl unter O_2-

Apparatur: B Kühlwassertemperatur: 15°C
E: 80 ml Diisopropyläther = 58 g = $5{,}76 \cdot 10^{-1}$ Mol

E_{sens}: 3 ml Diacetyl

O_2-Aufnahme: 2070 ml = $9{,}25 \cdot 10^{-2}$ Mol

Zeit: 3 Stunden Ø RG: 15 ml/Min.

RG max.: 40 ml/Min.

Belichtungsprotokoll

Zeit	ΔMin.	ΣMin.	Bürette (ml)	ΔO_2 (ml)	ΣO_2 (ml)	RG (ml/Min)	Bemerkungen
12.00	0	0	2000	0	0		+2 ml Diacetyl
12.05	5	5	1800	200	200	40	
12.10	5	10	1700	100	300	20	
12.30	20	30	1300	400	700	20	
13.10	40	70	500	800	1500	20	
13.35	25	95	160	340	1840	14	aufgef. 2000
14.00	25	120	1800	200	2040	8	Entfrbg. d.Lsg.
14.20	20	140	1760	40	2080	2	+1 ml Diacetyl
14.30	10	150	1540	220	2300	22	
14.40	10	160	1800	-260			Gasabgabe
14.45	5	165	1980	-180			
14.47	2	167	2000	- 20			Licht aus
14.57	10	177	2000	0			Licht an
15.02	5	182	2100	-100			

Die belichtete Lösung reagiert mit NaJ/Eg unter starker Jodausscheidung, mit $Pb(OAc)_4$/Eg trat keine O_2-Entwicklung ein. Der Belichtungsansatz wurde nicht aufgearbeitet.

b) Photoxydation von Diacetyl unter O_2-

Apparatur: B Kühlwassertemperatur: 15°C

E: 75 ml (73 g) Diacetyl = $8{,}5 \cdot 10^{-1}$ Mol

E_{sens}: ---

O_2-Aufnahme: 410 ml = $1{,}83 \cdot 10^{-2}$ Mol

Zeit: 4,75 Stunden Ø RG: 1,5 ml/Min.

RG max.: 16 ml/Min.

Belichtungsprotokoll

Zeit	ΔMin.	ΣMin.	Bürette (ml)	ΔO_2 (ml)	ΣO_2 (ml)	RG (ml/Min)	Bemerkungen
15.35	0	0	2000	0	0		
15.40	5	5	1920	80	80	16	
15.55	15	20	1820	100	180	6,6	
16.30	35	55	1620	200	380	5,7	
16.55	25	80	1540	80	460	3,2	
17.30	35	115	1560?	-20?			Gasabgabe?
18.00	30	145	1540				Unterbrechung
9.40	0	145	1540	0	460		
12.00	140	285	1540			0	

In der belichteten Lösung konnte ich spektroskopisch Essigsäure nachweisen.

Literatur-Verzeichnis

1) Acree, F. und Haller, H.L.:
J. Amer. chem. Soc. 65, 1652 (1943)

2) Alyea, H.N. und Bäckström, H.L.J.:
J. Amer. chem. Soc. 51, 90 (1929)

3) Bäckström, H.L.J.: J. Amer. chem. Soc. 49, 1460 (1927)

4) Bäckström, H.L.J.: Medd. K. Vetenskapsakad. Nobelinst. 6, Nr. 16, 1-34 (1927)
C. 1927 II, 2434

5) Bäckström, H.L.J.: Z. physik. Chem. Abt. B. 25, 99 (1934)

6) Bäckström, H.L.J.: The Svedberg. Festschrift, Uppsala 1944, S. 45

7) Bäckström, H.L.J. und Beatty, H.A.:
J. physic. Chem. 35, 2530 (1931)

8) Bäckström, H.L.J., Steneryr, A. und Perlmann, P.:
Acta Chem. Scand. 12, 8 (1958)

9) Baeyer, A. und Villiger, V.:
Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 1575 (1900)

10) Baeyer, A. und Villiger, V.:
Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 858 (1900)

11) Bailey, C.R. und Gordan, R.R.:
Trans. Faraday Soc. 34, 1133 (1938)

12) Beilsteins Handbuch der organischen Chemie.
4. Aufl., Bd. 19, 394

13) Bernard M.L.J.: Ann. de Chim. 12.série, 10, 315 (1955)

14) Berthoud, A.: Helv. chim. Acta XVI, 592 (1933)

15) Berthoud, A. und Porret, D.:
Helv. chim. Acta XVII, 694 (1934)

16) Bi[illegible] B.E.: J. Soc. Dyers Colourists 65, 618 (1949)
CA. 1950, 2255 e.

17) Böeseken, J.: Rec. trav. chim. Pays-Bas 40, 433 (1921)

18) Bolland, J.L. und Cooper, H.R.:
Proc.Roy.Soc. A 225, 405 (1954)

19) Bolland, J.L. und Cooper, H.R.:
Nature, London 172, 413 (1953)

20) Booser, E.R. und Fenske, M.L.:
Ind. and Eng.Chem. 44, 1850 (1952)

21) Ciamician, G. und Silber, P.:
Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 1554 (1911)

22) Ciamician, G. und Silber, P.:
Ber. dtsch.chem. Ges. 45, 38 (1912)

23) Ciamician, G. und Silber, P.:
Ber. dtsch.chem. Ges. 34, 1530 (1901)

24) Clover, A.M.: J. Amer. chem. Soc. 46, 419 (1924)

25) Clover, A.M.: J. Amer. chem. Soc. 44, 1107 (1922)

26) Cohen, W.D.: Rec.trav.chim.Pays-Bas 39,243 (1921)

27) Cooper, W. und Davison, W.H.T.:
J. Chem. Soc. London, 1952, 1180

28) Criegee, R. und Lohaus, G.:
Liebigs Ann. Chem. 583, 1 (1953)

29) Criegee, R., Schnorrenberg, W. und Becke, J.:
Liebigs Ann. Chem. 565, 7 (1949)

30) Criegee, R., Pilz, H. und Flygare, H.:
Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 1799 (1933)

31) Criegee, R.: Fortschr.chem. Forsch. 1, 508 (1950)

32) Criegee, R. in: Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl) 4. Aufl., Bd. VIII, Seite 1, Stuttgart 1952

33) Criegee, R. und Metz, K.: Chem. Ber. 89, 1714 (1956)

34) Dasler, W. und Bauer, C.D.: C. 1947, 241

35) Davies, A.G., Foster, R.V. und White, A.M.:
J. Chem. Soc., London, 1953, 1541

36) Dilthey, W., Inckel, M. und Stephan, H.:
J. prakt. Chem. N.F. 154, 219 (1940)

37) Dunlop, A.P., Stout, P.S. und Swadesh, S.:
Ind. Eng. Chem. 38, 705 (1946)

38) Eggersglüss, W.: Organische Peroxyde. Beih. Angew.Chem. Nr. 61 (1951)

39) Eigenberger, E.: J. prakt. Chem. (2) 130, 75 (1931)

40) Engler, C. und Weißberg, J.:
Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation. Braunschweig 1904

41) Englisches Patent No. 708.339:
C.A. 48, 11017 (1954)

42) Farmer, E.H., Bloomfield, A., Sundralingam, A. und Sutton, D.A.:
Trans.Faraday. Soc. 38, 348 (1942)

43) Farmer, E.H. und Sundralingam, A.:
J. Chem. Soc. London, 1942, 121

44) Fischer, H.G.: Liebigs Ann.Chem. 476, 233 (1929)

45) Franzen, V. und Fikentscher, L.:
Liebigs Ann. Chem. 617, 1 (1958)

46) Gibson, J.F., Ingram, D.J.E., Symons, M.C.R. und Townsend, M.G.: Trans.Faraday Soc. 53, 914 (1957)

47) Giguère, P.A.: J. chem. Physics 18, 88 (1950)

48) Giguère, P.A. und Olmos, A.W.:
Can. J. Chem. 30, 821 (1952)

49) Haber, F. und Willstätter, R.:
Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2844 (1931)

50) Helberger, H., Rebay, A.v. und Fettbach, H.:
Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 1643 (1939)

51) Hock, H. und Ernst, F.: Unveröffentlichte Versuche, vgl. Angew. Chem. 69, 317 (1957)

52) Hock, H. und Susemihl, W.:
Ber. dtsch.chem.Ges. 66, 61 (1933)

53) Hock, H. und Gänicke, K.:
Ber. dtsch. chem.Ges. 71, 1430 (1938)

54) Hock, H. und Depke, F.: Chem. Ber. 84, 122 (1951)

55) Hock, H. und Kropf, H.: Angew. Chem. 69, 313 (1957)

56) Hock,H. und Lang, Shon: Ber.dtsch.chem.Ges. 75, 1051 (1942)

57) Horner, L. und Hübenett, F.:
Chem. Ber. 85, 804 (1952)

58) Kenner, J.: Ber.dtsch.chem.Ges. 65, 705 (1932)

59) Kenner, J.: Nature, London, 179, 142 (1957)

60) Kenner, J.: Tetrahedron, 3, 78 (1958)

61) Kharasch,M.S. und Fono,A.: J. Org. Chem. 24, 606 (1959)

62) Kharasch,M.S. und Fono,A.: J. Org. Chem. 24, 72 (1959)

63) Kharasch,M.S. und Gladstone, M.:
J. chem. Educat. 16, 498 (1939)

64) Kharasch, M.S., Rowe, J.L. und Urry, W.H.:
J.Org. Chem. 16, 905 (1951)

65) Knox, J.H. und Trotman-Dickenson, A.F.:
Chem. and Ind. 1957, 731

66) Leuschner, G. und Pfordte, K.:
Liebigs Ann. Chem. 619, 1 (1958)

67) Leutner, R.: Mh. Chem. 60, 317 (1932)

68) Lock, M.V.: Angew. Chem. 69, 548 (1957)

69) MacFarlane jr., R. und Fuoss, R.M.:
J. Amer. chem. Soc. 77, 2194 (1955)

70) Milas, N.A., Peeler, R.L. und Mageli, O.L.:
J. Amer. chem. Soc. 76, 2322 (1954)

71) Milas, N.A.: J. Amer. chem. Soc. 53, 221 (1931)

72) Milas, N.A., Harris, S.A. und Panagiotakos, P.C.:
J. Amer. chem. Soc. 61, 2430 (1939)

73) Minkoff, G.J.: Proc. Roy. Soc. A 224, 176 (1953)

74) Neu, R.: Z. angew. Chem. 45, 519 (1932)

75) Paterno,E. u.Chieffi,G.: Gaz. chim. ital. 39 II 415 (1909)
Chem. Zentralblatt 1910, 333

76) Paterno,E. u.Chieffi,G.: Chem. Zentralblatt 1911, 552

77) Pfordte, K.: Angew. Chem. 71, 221 (1959)

78) Pitts jr., J.N., Letsinger. R.L., Taylor, R.P., Patterson, J.M., Recktenwald, G. und Martin, R.B.: J. Amer. chem. Soc. 81, 1068 (1959)

79) Rajbenbach, A. und Szwarc, M.: Proc. Chem. Soc. 1958, 347

80) Redemann, E.: J. Amer. chem. Soc. 64, 3049 (1942)

81) Rein,H. und Criegee,R.: Angew. Chem. 62, 120 (1950)

82) Rieche, A.: Angew. Chem. 70, 251 (1958)

83) Rieche, A. in: Handbuch der Katalyse. Herausgegeben von G.M. Schwab. Bd. 7/1, S.136 Wien 1943

84) Rieche, A. und Schmitz, E.: Angew. Chem. 69, 545 (1957)

85) Rieche, A. und Schmitz, E.: Chem. Ber. 90, 1082 (1957)

86) Rieche, A., Schmitz, E. und Beyer, E.: Chem. Ber. 91, 1935 (1958)

87) Rieche, A.: Z. angew. Chem. 50, 520 (1937)

88) Rieche, A.: Z. angew. Chem. 44, 896 (1931)

89) Rieche, A. und Meister, R.: Ber. dtsch.chem.Ges. 64, 2335 (1931)

90) Rieche, A. und Meister, R.: Z. Angew. Chem. 49, 101 (1936)

91) Rieche,A. u.Koch, K.: Ber. dtsch.chem.Ges. 75, 1016 (1942)

92) Rieche, A.: Die Bedeutung der organischen Peroxyde für die chemische Wissenschaft und Technik. Enke, Stuttgart 1936

93) Robertson, A.: Nature, London, 162, 153 (1948)

94) Russell, G.A.: Chem. and Ind. 1956, 1483

95) Russell, G.A.: J. Amer. chem. Soc. 78, 1035 (1956)

96) Schenck, G.O. und Ziegler, K.: Naturwiss. 32, 157 (1944)

97) Schenck, G.O. in: FIAT-Review of German science 1939-1946. Preparative organic chemistry, part II, S. 167, Wiesbaden 1948

98) Schenck, G.O. Apparate für Lichtreaktionen und ihre Anwendung in der präparativen Photochemie. Dechema Monographie 24, 105 (1955)

99) Schenck, G.O. in: Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie. 3. Auflage, 1. Band, 762 (1951)

100) Schenck, G.O.: Z. Elektrochem. 56, 855 (1952)

100a) Schenck, G.O.: Angew. Chem. 69, 579 (1957)

100b) Schenck, G.O. und Formanek, H.: Angew. Chem. 70, 505 (1958)

101) Schenck, G.O.: Angew. Chem. 61, 332 (1949)

102) Schenck, G.O., Koerner von Gustorf, E., Meyer, K.H. und Schänzer, W.: Angew. Chem. 68, 304 (1956)

103) Schenck, G.O. und Schulte-Elte, K.-H.: Liebigs Ann.Chem. 618, 185 (1958)

104) Schenck, G.O., Koltzenburg, G. und Grossmann, H.: Angew. Chem. 69, 177 (1957)

105) Schenck, G.O. und Becker, H.-D.: Angew. Chem. 70, 504 (1958)

105a) Schenck, G.O., Meder, W. und Pape, M.: Proc. Sec.United Nations International Conference on the peaceful uses of atomic energy. 29, 352 (1958)

106) Schläpfer, P., Andykowski, T. und Bukowiecki, A.: Schweiz.Arch.angew.Wiss.Techn. 15, 199 (1949); Chem.Zentralblatt 1950, II, 628

107) Schönbein, C.F.: J. prakt. Chem.(1) 52, 135 (1851)

108) Schönbein, C.F.: J.Chem.Soc. London 4, 134 (1852)

109) Serif, G.S., Hunt, C.F. und Browns, A.N.: Chem. Zentralblatt 1956, 2132

110) Shreve, O.D., Heether, M.R., Knight, H.B. und Swern, D.: Analyt. Chem. 23, 282 (1951)

111) Shriner, R.L., Fuson, R.C. und Curtin, Y.: The systematic identification of organic compounds. 4.edition. New York, 1956

112) Siegel, S. und Coburn, S.:
J. Amer. Chem. Soc. 73, 5494 (1951)

113) Smaller, B. und Matheson, M.S.:
J. chem. Phys. 28, 1169 (1958)

114) Stephens, H.N.: J. Amer. chem. Soc. 50, 568 (1928)

115) Stephens, H.N.: J. Amer. chem. Soc. 48, 1824 (1926)

116) Symons, C.R. und Townsend, M.:
J. chem. Phys. 25, 1299 (1956)

117) Tannenberger, R.: Die Autoxydation gesättigter Kohlenwasserstoffe und cyclischer Äther und die Eigenschaften der dabei gebildeten organischen Hydroperoxyde. Dissertation, Karlsruhe 1945

118) Taylor, R.P. und Blacet, P.E.:
Ind. Eng. Chem. 48, 1505 (1956)

119) Ukita, J. u. Konami, T.: J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. 75, 629 (1954)

120) US-Patent No.2 479 111 (1949): C.A. 44, 1127 (1950)

121) US-Patent No.2 438 125 (1948)

122) US-Patent No.2 743 281

123) Veijola, V.: Chem. Zentralblatt 1952, 4283

124) Waters, W.A.: The Chemistry of Free Radicals. 2. Aufl. Oxford, Univ. Press. New York 1948, S.144 und S. 157

125) Weiss, J.: Nature, London 181, 825 (1958)

126) Weiss, J.: Trans. Faraday. Soc. 42, 122 (1946)

127) Wells, C.F.: Nature, London, 177, 483 (1956)

128) Whitcomb, Moorhead und Sharp:
Symposium on molcular structure. Ohio State University 1950

129) Wieland, H.: J. chem. Soc., London, 1931, 1055

130) Wieland, H.: Angew. Chem. 44, 579 (1931)

131) Wieland, H. und Wingler, A.:
Liebigs Ann. Chem. 431, 301

132) Witkop, B., Goodwin, S. und Beiler, T.W.:
J. Amer. chem. Soc. 76, 5813 (1954)

133) Woker, G.: Ber.dtsch.chem.Ges. 47, 1024 (1914)

134) Wolfenstein, R.: Ber.dtsch.chem.Ges. 28, 2265 (1895)

135) Yamamoto, F. und Huta, K.:
J. chem. Soc. Japan, Ind.Chem.Sect. 61, 1217 (1958)

L e b e n s l a u f

Ich wurde am 20. März 1931 als Sohn des Steinbruchunternehmers Friedrich Becker und seiner Ehefrau Marianne, geb. Hoffmann in Berga/Kyffh. geboren. Von 1937 bis 1941 besuchte ich die Volksschule in Uftrungen/Südharz. Im Jahre 1941 wurde ich in die Höhere Privatschule zu Stolberg/Harz eingeschult. Nach Umwandlung dieser Lehranstalt in eine Aufbauschule wechselte ich im Jahre 1942 zur Mittelschule in Nordhausen/Harz. Von 1944 ab besuchte ich dann die Humboldt-Oberschule für Jungen in Nordhausen/Harz, wo ich 1950 die Reifeprüfung ablegte. Im Januar 1951 kam ich nach Düsseldorf und arbeitete dort in der Bibliothek des Vereines Deutscher Ingenieure.

Im Wintersemester 1951/52 begann ich an der Georg-August-Universität in Göttingen mit dem Chemie-Studium. Hier legte ich im Sommersemester 1954 das Diplomvorexamen in Chemie ab. Von März 1956 bis Juli 1959 arbeitete ich am Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen unter der Leitung von Prof. Dr. G.O. Schenck über Probleme der photochemischen Autoxydation. Im Juli 1958 bestand ich an der Universität Göttingen die Diplomprüfung für Chemiker. Seit August 1959 arbeite ich unter Leitung von Prof. Dr. E.Adler als Forschungsassistent am Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Göteborg/Schweden.

Hans-Dieter Becker